

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Povrchové vlastnosti částic kompozitních nanomateriálů

Surface properties of particles of the composite
nanomaterials

Autor:

Bc. Pavel Kalivoda

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Ostrava 2014

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Pavel Kalivoda**
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie
Téma: **Povrchové vlastnosti částic kompozitních nanomateriálů**
Surface properties of particles of the composite nanomaterials

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce bude charakterizování a vyhodnocení povrchových vlastností pomocí hodnot Zeta-potenciálu částic kompozitních nanomateriálů v závislosti na velikosti a tvaru těchto částic. Práce bude založena na experimentálním měření a vyhodnocení dat jednotlivých hodnot Zeta-potenciálu. Diplomová práce bude tvořena třemi částmi, které budou dále členěny:

1. Teoretická část bude řešena formou literární rešerše na téma:
 - povrchové vlastnosti definovaných částic a nanočástic;
 - nanočástice kompozitních materiálů;
 - Zeta-potenciál - definice a metody jeho měření.
2. Experimentální část bude zaměřena na:
 - přípravu částic kompozitních nanomateriálů;
 - analýza struktury a morfologie částic kompozitních nanomateriálů pomocí skenovací elektronové mikroskopie.
 - měření hodnot Zeta-potenciálu v různých disperzních prostředích;
 - hodnocení a analýza relací naměřených hodnot;
3. V závěrečné části budou vyhodnoceny a shrnuty výsledky.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Rhodes M. Introduction to Particle Technology - Second Edition. John Wiley and Sons, Ltd.. England, 2008. ISBN 978-0-470-01427-1.
2. Merkus H. G. Particle size measurements - Particle technology series. Springer Science + Business Media B. V., Netherlands, 2009. ISBN 978-90-481-8052-3.
3. Sze, A., Erickson, D., Ren, L. and Li, D. Zeta-potential measurement using Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. Journal of Colloid and Interface Science 261, 2003, 402-410.
4. Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K. and Lykema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. Journal of Colloid and Interface Science 309, 2007, 194-224.
5. Tantra, R., Schulze, P. and Quincey, P. Effect of nanoparticle concentration on Zeta-potential measurement results and reproducibility. Particology 8, 2010, 279-285.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 11.11.2013

Datum odevzdání: 15.05.2014

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskiewič, CSc.
prorektor pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne.....

podpis

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji že,

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne.....

.....

Podpis

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Pavel Kalivoda

Adresa trvalého pobytu autora práce:

17. listopadu 29, Opava6, PSČ 747 06

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce je rozdělena do dvou hlavních částí. V první teoretické části je pozornost zaměřena na kompozitní nanomateriály, jejich definici, vlastnosti a metody přípravy. Dále je diskutována problematika povrchových vlastností nanočástic se zaměřením na zeta-potenciál a povrchový náboj. V druhé (experimentální) části byly připraveny částice kompozitních materiálů pomocí mechanochemické syntézy. Připravené vzorky byly následně charakterizovány skenovací elektronovou mikroskopií, byla charakterizována distribuce velikosti částic měřením na analyzátoru částic, jenž využívá difrakce laserového záření, a na závěr byl charakterizován zeta-potenciál a výsledky byly diskutovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kompozitní materiály, distribuce velikosti nanočástic, morfologie nanočástic, zeta-potenciál

Abstract

The present thesis is divided into two main parts. The first part focuses on composite nanomaterials, their definition, properties, and methods of their preparation. Furthermore, it discusses the surface properties of nanoparticles with focus on zeta-potential and surface charge. The second (experimental) part is a preparation of particles of composite materials by means of mechanochemical synthesis. Prepared samples were subsequently characterized by scanning electron microscopy. They were characterized by measuring the particle size distribution by a particle analyser, which uses diffraction of laser light. The conclusion of the present thesis characterizes the zeta potential of nanomaterials and discusses the results.

KEYWORDS

Composite materials, nanoparticle size distribution, nanoparticle morphology, zeta-potential

Obsah

1. Úvod	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Kompozitní nanomateriály	8
2.1.1. Kompozitní nanomateriály s core-shell nanostrukturou	12
2.1.2. Janusovy nanočástice	14
2.2. Povrchové vlastnosti definovaných částic a nanočástic	16
2.3. Povrchový náboj	19
2.3.1. Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy	21
2.3.2. Gouy-Chapmanův model elektrické dvojvrstvy	22
2.3.3. Sternův model elektrické dvojvrstvy	24
2.3.4. Zeta-potenciál	26
2.4. Metody měření zeta-potenciálu	27
2.4.1. Elektroforéza	28
2.4.2. Elektroosmóza	30
2.4.3. Sedimentační potenciál	31
3. Cíl diplomové práce	33
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
4.1. Příprava částic kompozitních nanomateriálů	34
4.2. Charakterizace morfologie	37
4.3. Analýza velikosti částic	44
4.4. Analýza zeta-potenciálu	49
5. Závěr	56
Literatura	58

1. Úvod

Částice kompozitních nanomateriálů jsou pokročilé materiály, které jsou stále častěji využívány v různých oblastech lidské činnosti a postupně vytlačují tradiční materiály. Díky stále se rozvíjejícím technologiím jejich přípravy lze připravit nové materiály s unikátními vlastnostmi využitelnými v nejširším aplikačním spektru.

Charakterizace vlastností těchto materiálů je nedílnou součástí při výzkumu, ale i při kontrole kvality ve výrobě. Vlastnosti částic kompozitních nanomateriálů lze rozdělit do dvou hlavních skupin: na vlastnosti objemové a vlastnosti povrchové. Zatímco u makroskopických materiálů převládají objemové vlastnosti, u nanomateriálů převládají vlastnosti povrchové. Toto je způsobeno faktem, že s klesající velikostí částic se zvyšuje poměr atomů na jejich povrchu k počtu atomů v objemu materiálu, respektive dochází ke zvýšení specifického povrchu materiálu (např. po rozdělení krychle o straně 1cm a hmotnosti 1g na krychle o hraně 10nm dojde ke zvýšení specifického povrchu z $6\text{cm}^2/\text{g}$ na $600\text{m}^2/\text{g}$ [1]).

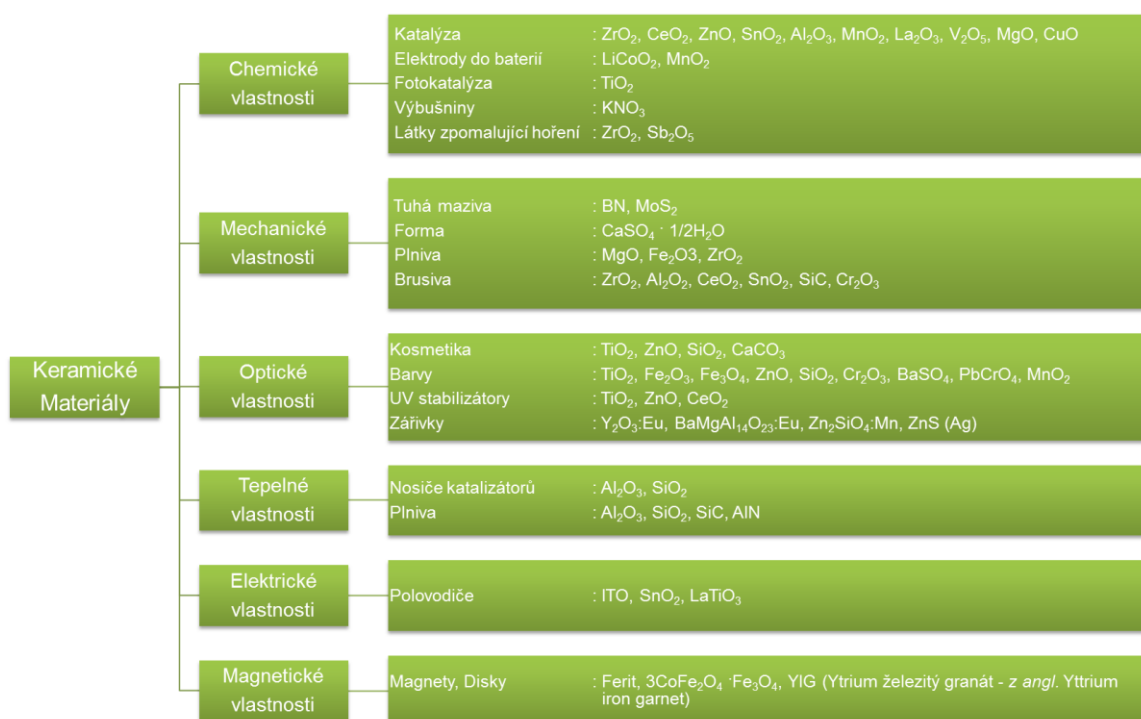
Mezi nejčastěji charakterizované parametry, jež se u částic analyzují, jsou distribuce velikosti, specifický povrch, porozita, zeta-potenciál a další. Velmi zajímavou vlastností je zeta-potenciál, jenž je mírou povrchového náboje částice, a z jeho znalosti lze usuzovat na stabilitu částic v suspenzi. Je všeobecně známo, že dvě nabitě částice v prostoru se odpuzují, nebo přitahují v závislosti na polaritě jejich náboje. Jsou-li však tyto částice dispergovány v médiu, jsou jejich vzájemné elektrostatické interakce ovlivněny také ionty z média, které vytváří v okolí jednotlivých částic elektrickou dvojvrstvu.

Díky povrchovému náboji, který většina částic v disperzi nese, reagují tyto částice na elektrické pole a sami jej také vytvářejí. Tyto jevy jsou využívány při měření velikosti zeta-potenciálu. Mezi základní metody, které se k analýze využívají, patří elektroforéza, jež je také často kombinována s měřením velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla, dále elektroosmóza nebo sedimentační potenciál.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Kompozitní nanomateriály

Kompozitní materiál (z latinského *compositus* „dát dohromady“) je materiál složený z kombinace dvou, nebo více materiálů/komponentů/fází různých složení, struktury a vlastností. Kombinací různých druhů materiálů/fází lze za použití vhodné metody přípravy syntetizovat materiály s novými a lépe definovatelnými vlastnostmi, které jednotlivé materiály/fáze samy o sobě nemají. To jim předurčuje vysoký aplikační potenciál [2, 1].



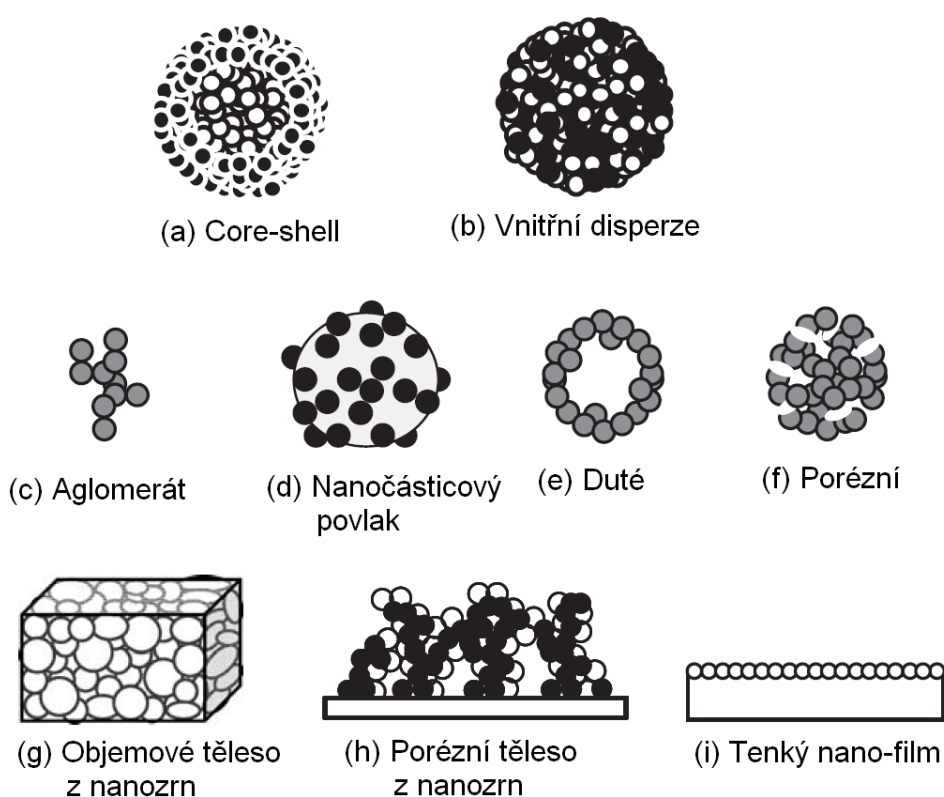
Obr. 1: Vybrané nanomateriály rozdělené dle jejich vlastností a možných aplikací [1].

Kompozitní materiály a kompozitní nanomateriály lze nejobecněji definovat následujícím způsobem [3]:

- kompozitní materiály jsou materiály složené alespoň ze dvou komponent, z nichž alespoň jedna je v tuhém stavu a jejich vlastnosti se odlišují od vlastností původních komponent a vlastností získaných pouze jejich adicí. Do skupiny kompozitních materiálů se řadí mj. přírodní kompozitní materiály, mezi něž patří: dřevo, kosti, peří, bambus, svaly, atd.

- kompozitní nanomateriály jsou materiály, u kterých alespoň jeden z konstituentů má nejméně jeden rozměr v nanometrech.

V současné době jsou často vyvíjeny materiály, jež jsou využívány pro nejrůznější a často i vysoce specifické aplikace. Na Obr. 1 jsou ukázány aplikační možnosti vybraných nanomateriálů. Při navrhování a vývoji nových materiálů je dbán velký důraz na jejich chemické, mechanické, optické, tepelné, elektrické a magnetické vlastnosti. Avšak u práškových nanomateriálů tyto vlastnosti nezávisí pouze na složení připravených materiálů, ale také na jejich velikostní distribuci, na jejich tvaru, povrchových vlastnostech, čistotě a také na postupu přípravy [1, 4].



Obr. 2: Základní typy nanostruktur kompozitních nanomateriálů [1].

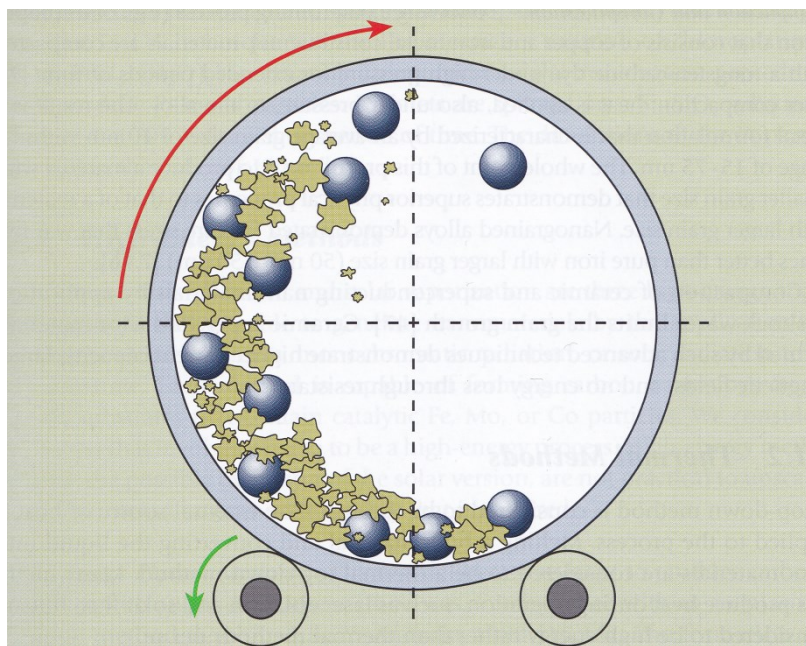
Vlastnosti kompozitních materiálů jsou významně ovlivněny strukturou, kterou vytváří. Strukturu (resp. nanostukturu) kompozitních nanomateriálů lze rozdělit do následujících skupin [1]:

- nanostruktura vytvořená nanočásticemi typu: (Obr. 2a) core-shell, (Obr. 2b) vnitřní disperze (z *angl.* internal dispersion), (Obr. 2e) duté, (Obr. 2f) porézní;

- kompozitní nanostruktura tvořící: aglomeráty nanočástic (Obr. 2c), povlak (povrchovou vrstvu; Obr. 2d), duté nanočástice (Obr. 2e), porézní nanočástice (Obr. 2f);
- ostatní nanostruktury tvořené nanočásticemi, jenž vytváří: kompaktní/velkoobjemová tělesa (Obr. 2g), porézní nanostruktury (Obr. 2h) a tenké filmy (resp. nanofilmy; Obr. 2i) na velkoobjemovém tělese.

Podobně jako u většiny nanomateriálů lze také k přípravě nanočástic kompozitních nanomateriálů použít jeden ze dvou přístupů: (1) bottom-up, neboli zdola-nahoru, kde jsou materiály připravovány na základě jejich samouspořádání a (2) top-down (shora-dolů). Dle použitého přístupu jsou k přípravě částic kompozitních nanomateriálů voleny různé metody přípravy, jako jsou: mechanická syntéza, sol-gel metody, precipitační techniky, metoda rozprašovací pyrolýzy (z angl. spray pyrolysis), elektroděpoziční techniky, atd. [1, 2, 5].

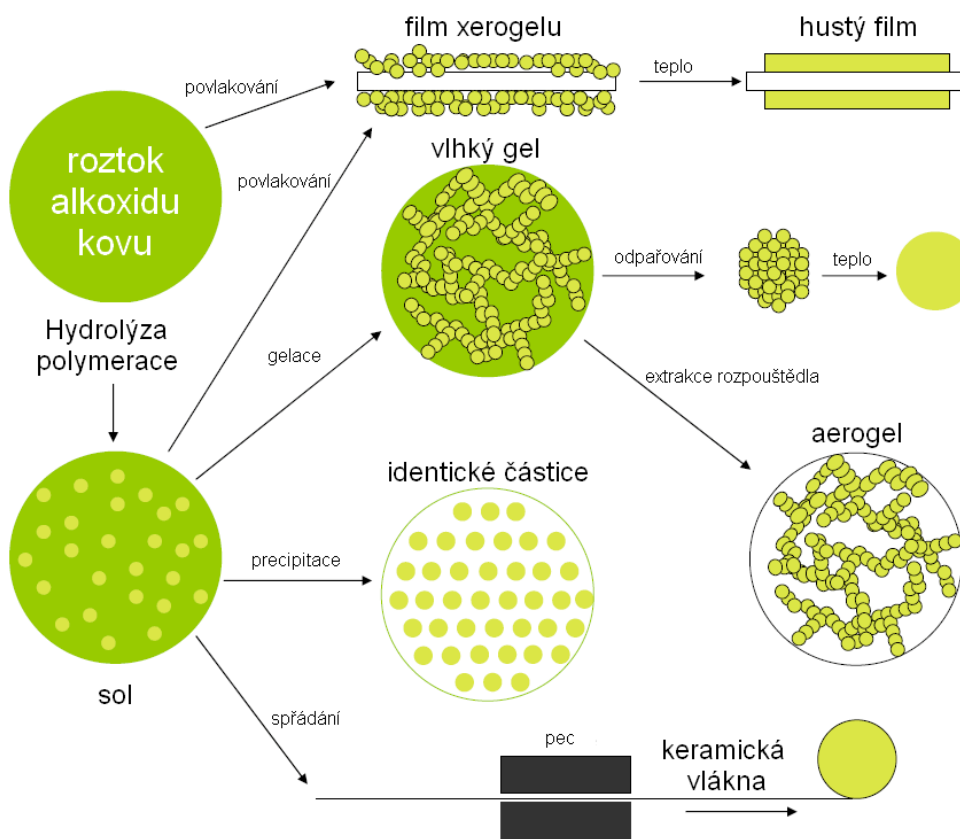
Metoda známá jako mechanická syntéza, někdy též jako mechanické legování, byla původně určena k přípravě kovových slitin, jež měly být disperzně zpevněny malými částicemi (nanočásticemi) oxidů, karbidů atd. V tomto procesu je využíváno vysokoenergetického kulového mletí (případně vibračního mletí), v jehož důsledku dochází k rozduřování a následnému spojování (svařování) částic prekurzorů a jedná se tedy o top-down metodu. Energie je předávána materiálu skrze mlecí tělesa [2, 5].



Obr. 3: Schematické znázornění mlecího procesu v kulovém mlýně [2].

Tímto mechanickým postupem je možné získat vysoce metastabilní struktury, amorfní slitiny a nanokompozitní struktury s vysokou flexibilitou a poměrně širokou distribucí velikostí připravených částic. Výhodou je jednoduchost tohoto procesu a možnost přípravy nanomateriálů metodou top-down, šetrnost k životnímu prostředí, možnost zpracování za sucha i za mokra, možnost řízení podmínek v mlecích nádobách, mezi něž patří teplota (např. nízké teploty, jež se využívají při kryogenním mletí), nebo inertní atmosféra, která zamezuje nežádoucím reakčním procesům mezi prekurzory a plyny obsažené ve vzduchu. Problémem ale stále zůstává kontaminace produkovaného nanomateriálu materiálem z mlecích těles a z mlecích nádob a homogenita připravovaných materiálů [1, 2, 5].

V průběhu mlecího procesu může docházet k množství jevů, jež jsou způsobeny vysokými energiemi, jimiž mlecí tělesa působí na materiál v mlecích nádobách, jako je aglomerace. Tyto vysoké energie mohou také vyvolat chemické reakce, které bývají často považovány za nežádoucí jev, avšak také je lze cíleně využívat k přípravě nanokompozitních materiálů na bázi oxidů kovů, karbidů kovů, nitridů kovů a dalších. Metoda, jež využívá k přípravě materiálů chemické reakce, bývá označována jako mechano-chemická syntéza [5].



Obr. 4: Schematické znázornění možných produktů sol-gel syntézy [6].

Druhou poměrně významnou skupinou metod, které se využívají k syntéze kompozitních nanomateriálů, jsou sol-gel metody. První pokusy o přípravu nových materiálů pomocí sol-gel metody byly provedeny již v 50. letech minulého století. Oproti mechanické syntéze se jedná o proces založený na přístupu bottom-up [5, 6].

Prvním krokem při syntéze materiálu pomocí sol-gel techniky je příprava solu. Obvykle se jedná o roztok anorganických solí kovů, nebo organokovových látek, které jsou následně hydrolyzovány a polymerizovány a vytvoří koloidní suspenzi (sol). Dalším zpracováním solu lze připravit nejrůznější druhy materiálů, mezi něž patří: vlákna, částice, aerogely, kompozitní materiály nebo tenké filmy (viz Obr. 4) [5, 6].

Z velkého množství kompozitních nanomateriálů budou v další části diskutovány dva vybrané typy kompozitních nanomateriálů, jež se vyznačují výjimečnou strukturou a širokými aplikačními možnostmi. U obou typů bude nastíněna a popsána jejich struktura, metody přípravy a možné využití těchto materiálů.

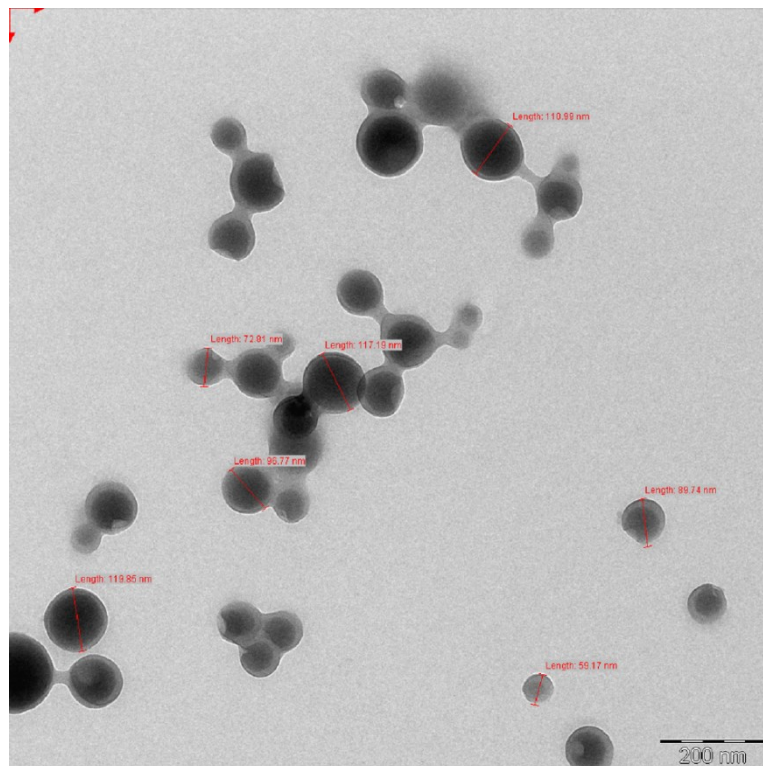
2.1.1. Kompozitní nanomateriály s core-shell nanostrukturou

Mezi jedny z velmi studovaných kompozitních nanomateriálů patří nanočástice s core-shell nanostrukturou. Tyto nanočástice jsou vytvořeny ze dvou typů struktur, přičemž jedna tvoří jádro a je situována ve středu částice a druhý materiál tvoří vnější vrstvu okolo jádra (viz Obr. 5). Core-shell nanočástice vykazují množství potenciálních aplikací v oblastech jako je: katalýza, optika, biotechnologie, energetika, senzorové technologie, cílená doprava léčiv, atd. [7].

Syntéza nanočástic s core-shell nanostrukturou se ve většině případů skládá z několika kroků [7]:

- přípravy jádra základních částic,
- povrchové úpravy připravených jader pro zlepšení jejich afinity mezi povrchem jádra a vnější vrstvou („slupkou“),
- nanášení/depozice částic z materiálu, z něž má být vnější vrstva core-shell částice tvořena,
- nanášení/depozice a růst uložených nanočástic pláště na povrchu a vytvoření pláště.

Core-shell materiály jsou připravovány z různých materiálů jader a materiálů pláště. Pro jejich přípravu jsou voleny různé metody přípravy [8].



Obr. 5: TEM snímek nanočástic s core-shell nanostrukturou a vyznačenými velikostmi [9].

Jedním z možných využití těchto nanočástic je foto-katalytická syntéza vodíku. Klíčové pro syntézu vodíku za využití solární energie je vyvinutí katalytických materiálů s dobrou účinností ve viditelném světle. V poslední době se jako vhodné materiály studují systémy sulfidů kovů (zejména sulfid kademnatý, CdS) a to díky malé šířce zakázaných pásů, které po ozáření viditelným světlem dokáží štěpit vodu. CdS však vykazuje poměrně nízkou fotokatalytickou schopnost, a proto je často kombinován s látkami, které fotokatalytickou schopnost zlepšují (př. Zn^{2+} , Pd, Pt, atd.). Tyto nanočástice mohou být připraveny z jádra oxidu železitého (Fe_2O_3) a z povrchové vrstvy ze směsi sulfidu kademnatého a sulfidu zinečnatého. Výhodou těchto nanočástic je přítomnost magnetického Fe_2O_3 , díky kterému je možné po fotodegradaci nanočástice z média odstranit jednoduchým procesem založeným na magnetických vlastnostech tohoto oxidu [8].

Další zajímavou aplikací je využití popsaných nanočástic v technologii práškových barev. Na tyto barvy jsou kladeny vysoké nároky, jako jsou: odolnost proti nárazu,

pružnost, ale zároveň vysoká tvrdost a odolnost proti otěru. Tohoto cíle lze úspěšně dosáhnout přidáním nanočástic kompozitního nanomateriálu s core-shell nanostrukturou do konvenčních práškových barev. Tyto nanočástice se skládají z jádra ze silikonového polymeru, jehož teplota skelného přechodu (T_g) je asi -120°C , a vnější vrstvy například z methakrylátového polymeru s vysokou T_g (cca 120°C). Bylo prokázáno, že přidáním těchto nanočástic do práškových hmot zhruba s 3% zastoupením vedlo k výraznému zvýšení pružnosti a odolnosti proti nárazu, přičemž další důležité parametry jako tvrdost, odolnost proti vodě a otěru nebyly ovlivněny. Modifikací povlaků těchto nanočástic například TiO_2 lze docílit vyšší bělosti a jasnosti oproti částicím s nemodifikovaným povrchem [9].

2.1.2. Janusovy nanočástice

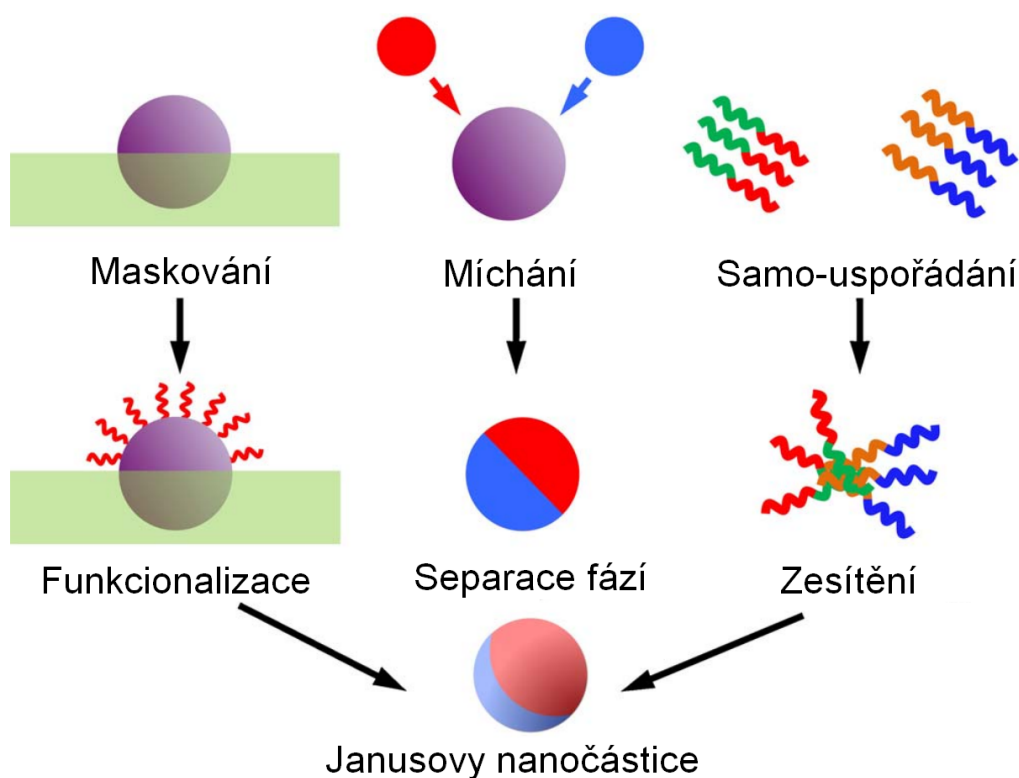
Kompozitní nanomateriály, které jsou označovány jako Janusovy nanočástice, jsou zvláštní skupinou nanomateriálů s anizotropní chemickou strukturou. Tyto nanočástice přitahují zájem vědců díky svým zvláštním fyzikálním a chemickým vlastnostem. Jsou složeny nejméně ze dvou rozdílných materiálů, nebo funkčních skupin na povrchu. Tyto materiály popřípadě funkční skupiny, jsou situovány v oddělených oblastech, což způsobuje již zmíněné unikátní vlastnosti těchto nanočástic [10, 11].

Dvojitý charakter těchto nanočástic jim uděluje zvláštní vlastnosti, mezi které lze zařadit schopnost vytvářet shluky s řízenou velikostí a tvarem, nebo také povrchové vlastnosti a schopnosti reagovat na více podnětů. Existuje velké množství skupin Janusových nanočástic. Nejčastějším dělením je dělení dle syntetizační metody (viz Obr. 6) a mezi velmi používanými metodami přípravy jsou [11]:

- přípravy pomocí samouspořádání (z *angl.* self-assembly) složek připravovaných nanočástic (např. Janusovy polymerní micely),
- syntéza za použití „maskovacího“ (z *angl.* masking) kroku. Během tohoto procesu je jedna část povrchu nanočástice nepřístupná prekurzorům. Vlivem toho může reakce, při níž dochází k růstu nanočástice, probíhat pouze na přístupné straně povrchu.
- příprava metodou oddělování fází. Způsob přípravy Janusových nanočástic pomocí této metody je založen na fázovém oddělení nejméně dvou

nekompatibilních složek směsi prekurzorů. Výhodou této metody je možnost připravení komplexních struktur a to jak u anorganických, tak i u polymerních nanomateriálů.

Jednou z nejčastěji sledovaných vlastností Janusových nanočástic je jejich schopnost kontrolovaného samouspořádání a povrchová aktivita. Tato studie byla provedena u nanočástic připravených z kombinací různých polymerů s odlišnými funkčními skupinami. Takové nanočástice u nichž byly pozorovány samouspořádací vlastnosti mohou být připraveny z kombinace polymeru, který je citlivý na: pH, kladně nebo záporně nabitý polymer, nebo polymer citlivý na teplo. Jsou-li tyto částice dispergovány v kapalině s danou hodnotou pH (závisí na typu použitého polymeru), dochází u nich ke tvorbě klastrů konečné velikosti. Samouspořádání do klastrů bylo také získáno u částic, které byly tvořeny z poloviny z hydrofilního a druhé poloviny z hydrofóbního materiálu. Podobné chování bylo také prokázáno u Janusových nanočástic s magnetickými vlastnostmi [11].



Obr. 6: Schematický diagram naznačující tři hlavní přístupy k syntéze Janusových nanočástic [11].

Kromě kontrolovaného samouspořádávání byly studovány také další zajímavé vlastnosti popsaných částic. Například anorganické heterodimery byly zkoumány pro své unikátní optické, magnetické a katalytické vlastnosti. Janusovy nanočástice mohou být také velmi účinné při mísení dvou nemísitelných polymerů. Sférické amfifilní nanočástice byly také využity jako surfaktanty při emulzní polymeraci styrenu a butyl akrylátu s velmi úzkou distribucí velikostí nanočástic [11].

2.2. Povrchové vlastnosti definovaných částic a nanočástic

V mikroskopickém pohledu na pevný povrch na atomární úrovni lze zjistit, že se atomy na tomto povrchu nachází v nenasyčeném stavu. To je způsobeno tím, že v porovnání s objemem materiálu je porušena kontinuita vazeb. Atomy, ionty nebo molekuly, z nichž je pevný povrch tvořen, nemohou vzájemně mezi sebou difundovat, a to proto, že aktivační energie potřebná k povrchové difuzi je obecně poměrně vysoká. Díky tomu nemůže být dosaženo stejné homogenity povrchu jako u kapalin. Vzhledem k těmto dvěma parametrům, které povrchy mají (přítomnost volných vazeb a absence povrchové difuze), vykazuje povrch odlišné vlastnosti než samotné objemové materiály [1].

Tyto charakteristiky ovlivňují jevy nejen u efektu kvantové velikosti částic, ale ovlivňují také charakteristiky chování celého práškového systému, mezi něž patří například adheze a koagulace. Díky tomu jsou pochopení a cílená kontrola vlastností povrchu částic klíčové pro vývoj a výzkum nanočástic [1].

Jak již bylo zmíněno výše, při tvorbě nového povrchu mají povrchové atomy volné vazby. Jelikož je takový povrch velmi reaktivní, dochází k přestavbě povrchových atomů tak, aby byla snížena povrchová energie. Typ přestavby závisí na množství parametrů, jako jsou: typy vazeb mezi atomy (kovová, iontová, kovalentní), druh materiálu, nebo na množství a typu přítomných volných atomů v atmosféře nad povrchem. Existují dva základní typy atomových přestaveb, které jsou označovány jako relaxace a rekonstrukce [1, 12].

První možností, jak se nově vzniklý povrch vyrovnává s přítomností volných vazeb, je **relaxace** atomové struktury povrchu. Tento proces nazývaný jako relaxace může být buď normální, nebo paralelní. Během procesu normální relaxace dochází ke změnám v mezirovinných vzdálenostech u povrchu a s přibývajícími vzdálenostmi od povrchu

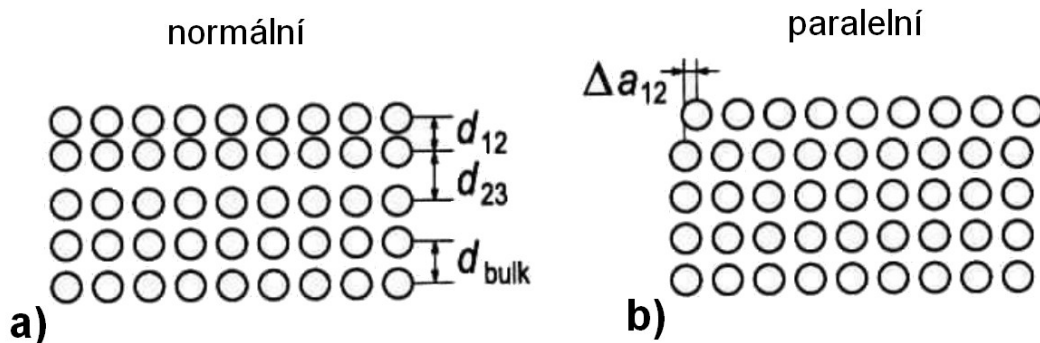
směrem do objemu materiálu se tyto difference srovnávají, až dosáhnou hodnot, které jsou pro danou krystalovou strukturu běžné (viz Obr. 7 a)). Pokud na povrchu dojde k druhé možnosti (paralelní relaxaci), dojde nejméně u jedné roviny povrchových atomů k laterálnímu posunu oproti rovinám v objemu materiálu (viz Obr. 7 b)) [12].

Druhou možností, kterou mohou povrchy reagovat na již několikrát zmíněnou přítomnost volných vazeb, je jev označovaný jako **rekonstrukce** atomové struktury povrchu. Během tohoto procesu dochází k reorganizaci povrchové vrstvy (vrstev) materiálu. Tento typ změn povrchu se vyznačuje vlastní symetrií struktury, která je však odlišná od symetrie materiálu. V závislosti na počtu atomů, které se rekonstrukce účastní, lze tento proces rozdělit do dvou skupin na konzervativní rekonstrukci a nekonzervativní rekonstrukci [12].

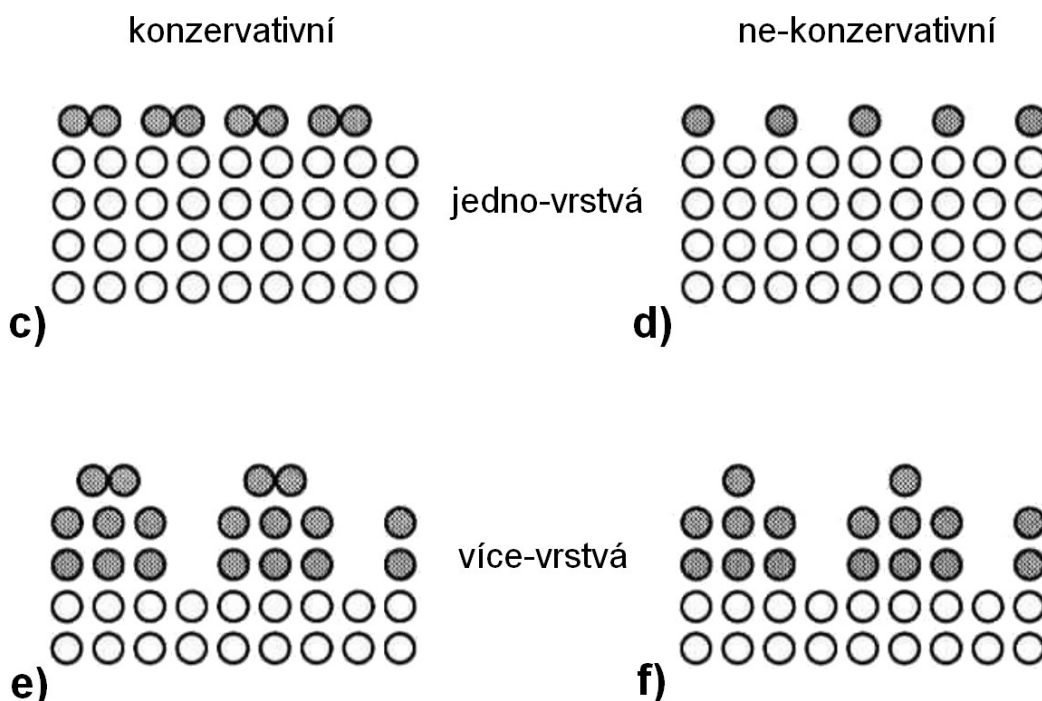
Při konzervativní rekonstrukci je počet atomů účastnících se rekonstrukce zachováván a tyto atomy jsou pouze přesunuty v rámci povrchu. Jednoduchým případem, kdy ke konzervativní rekonstrukci dochází, je párování povrchových atomů, což má za následek dvojitou periodicitu povrchu (viz Obr. 7 c)). Sofistikovanější příklad této rekonstrukce je zobrazen na Obr. 7 e). I když je zde počet atomů v povrchových vrstvách různý, je jejich celkový počet stejný jako ve vrstvách v objemu materiálu. Naproti tomu u nekonzervativní rekonstrukce je počet atomů, které se rekonstrukce účastní, jiný než u vrstev v objemu. Příklad takové rekonstrukce je znázorněn na Obr. 7 d), zde je počet atomů poloviční v porovnání s vrstvami v objemu. Příklad vícevrstvé nekonzervativní rekonstrukce je vidět na Obr. 7 f) [12].

Rekonstrukce se vyskytuje pouze u omezeného počtu kovových povrchů, avšak u většiny polovodičů je tento jev poměrně běžný. To je způsobeno přítomností velkého množství nenasyčených vazeb a s tím spojené vysoké energie povrchu. Aby byla tato energie kompenzována, je množství atomů z povrchu přesouváno do takových pozic, ve kterých dojde ke kompenzaci co největšího počtu volných vazeb. Dalším mechanismem, pomocí něhož jsou volné vazby kompenzovány, je tzv. přenos elektrického náboje, díky kterému dojde k saturaci některých povrchových vazeb, což má za následek vyprázdnění jiných vazeb. Tento mechanismus může také vést ke vzniku povrchového náboje (viz kap. 2.3. *Povrchový náboj*). Přesun atomů na povrchu však vede ke zvýšení napětí mřížky a zvýšení povrchové energie. Kombinace popsanych mechanismů vede nejčastěji ke tvorbě rekonstrukce povrchu [12].

Relaxace



Rekonstrukce



Obr. 7: Schematické znázornění možných typů rekonstrukcí a relaxací povrchu. a) normální relaxace, b) paralelní relaxace, c) konzervativní jednovrstvá rekonstrukce, d) nekonzervativní jednovrstevná rekonstrukce, e) vícevrstvá konzervativní a f) vícevrstvé ne-konzervativní rekonstrukce [12].

Všechny výše zmíněné mechanismy, pomocí nichž se povrch vypořádává s nadbytkem volných vazeb, však většinou platí pouze pro čisté povrchy ve vakuu. Je-li nově vzniklý povrch umístěn v atmosféře, ať již v plynu nebo v kapalném médiu, jsou mechanismy rekonstrukce a relaxace ovlivněny také adsorbáty z této atmosféry [1, 12]. (Je všeobecně známo, že adsorpce může být dvojího typu a to buď fyzikální, kdy jsou adsorbované atomy na povrchu drženy slabými, nejčastěji van der Walsovými

vazbami, anebo chemická, při které dochází ke vzniku silných vazebných interakcí mezi adsorbovaným atomem, respektive molekulou, a povrchem.)

Jak bylo popsáno výše, povrchové vlastnosti hrají velmi významnou roli v chování práškových materiálů. Mezi nejčastěji charakterizované vlastnosti těchto materiálů patří: specifický povrch, porozita a distribuce velikosti částic (ta není přímo vlastností povrchu, ale úzce s ní souvisí). Mezi další vlastnosti lze zařadit povrchový náboj, resp. zeta-potenciál, jenž je jeho mírou (viz kap. 2.3. Povrchový náboj), smáčivost atd. V následujících kapitolách bude věnována pozornost definici a základním metodám analýzy zeta-potenciálu.

2.3. Povrchový náboj

Velké množství nanočástic a koloidních částic získává při své aplikaci (zejména v suspenzích) povrchový náboj, jež je obvykle záporný [13]. Získaný povrchový náboj způsobuje zvýšení povrchové energie definovaných částic, což má za následek snížení stability celého koloidního systému [14]. Mají-li dvě definované částice náboj stejné polarity, jsou obvykle odpuzovány silnými Coulombovskými silami. Avšak pokud jsou tyto definované částice dispergovány v médiu, není situace obdobná. Toto je způsobeno především přítomností volných iontů v médiu, jež jsou u definovaných částic vázány a kompenzují tak náboj samotné definované částice. Tato iontová atmosféra je většinou označována jako elektrická dvojvrstva (viz Obr. 8) [15].

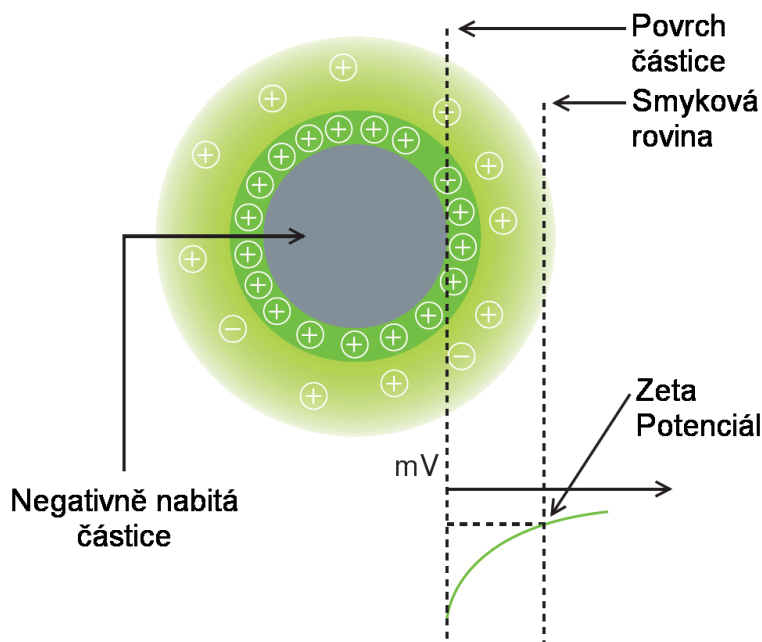
Pokud se dvě nabitě definované částice navzájem přibližují, dochází k překrytí iontových atmosfér jednotlivých částic. To má za následek zvýšení koncentrace proti-iontů v mezeře mezi těmito definovanými částicemi. Mají-li obě definované částice stejný náboj, dochází mezi nimi k odpudivým interakcím. Ty jsou způsobeny osmotickým tlakem iontů v mezeře mezi těmito definovanými částicemi. Jsou-li náboje těchto částic opačné, budou na ně působit síly přitažlivé. Avšak je třeba si uvědomit, že díky přítomnosti elektrické dvojvrstvy a působení osmotického tlaku, nejsou přitažlivé respektive odpudivé interakce mezi definovanými částicemi jednoznačně určeny pouze Coulombovskými silami. Měřítkem tloušťky elektrické dvojvrstvy (a tím i rozsah odpudivých sil) je Debyeho délka (κ^{-1}), přičemž Debyeho projekční parametr pro monovalentní soli je dán následujícím vztahem [16]:

$$\kappa = 3.29 \cdot \sqrt{[c]} \text{ (nm}^{-1}\text{)} , \quad (1)$$

kde $[c]$ je molární koncentrace monovalentní soli v elektrolytu. Pokud takto popsaná Debyeho délka dosahuje vysokých hodnot, z čehož vyplývá nízká koncentrace proti-iontů, potom jsou definované částice odpuzovány díky zanedbatelně malému působení van der Waalsových sil. Podobně pokud koncentraci zvýšíme, přítomné van der Waalsovy síly způsobí přitažlivé chování mezi definovanými částicemi a rovněž dojde ke snížení Debyeho délky [16].

Přibližný výraz (2) pro potenciální energii elektrické dvojvrstvy (E_{EDL}) je závislý na vzdálenosti (D) mezi oběma nabitými povrchy kulových částic o poloměrech x , přičemž je u těchto definovaných částic předpokládán stejný povrchový náboj. Ve vztahu je ψ_0 povrchový potenciál, ε relativní permitivita, ε_0 je permitivita vakua, která je $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ a κ je reciproká Debyeho délka. Vztah (2) je platný pouze, pokud je povrchový potenciál konstantní s velikostí přibližně 25mV a vzdálenost mezi oběma definovanými částicemi je v porovnání s jejich velikostí malá [16].

$$E_{EDL} = \pi\varepsilon\varepsilon_0x\psi_0^2e^{-\kappa D} \quad (2)$$

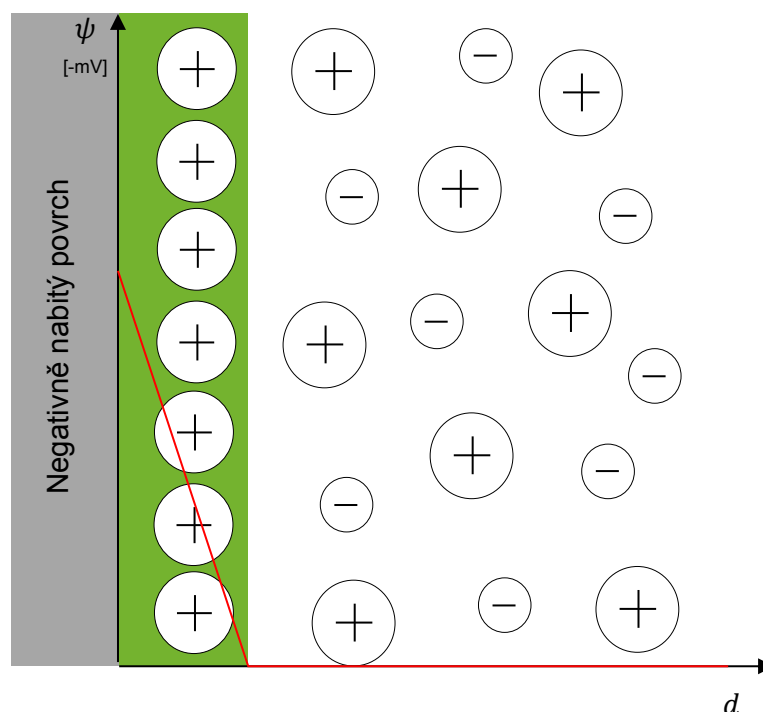


Obr. 8: Schematické znázornění elektrické dvojvrstvy okolo nabitě definované částice [13].

Díky přítomnosti povrchového náboje dochází v koloidním systému postupem času ke koalescenci a vzniku agregátů nebo aglomerátů těchto definovaných částic. Ke koalescenci dochází nejčastěji vlivem vzájemných srážek mezi nabitými definovanými částicemi nebo při srážkách s jiným povrchem. Vlivem tohoto sdružování definovaných částic do větších bloků se snižuje povrch a s tím související celková povrchová energie. Toto může mít neblahý vliv na vlastnosti definovaných částic, jež jsou založeny na jejich malé velikosti a velkém specifickém povrchu [14, 17].

Aby bylo možné vysvětlit procesy, jež způsobují, že se některé typy definovaných částic v kapalinách spojují do agregátů a aglomerátů a jiné ne, bylo potřeba pochopit elektrické procesy, které probíhají na rozhraní mezi pevnou látkou a tekutinou [18]. K popisu a vizualizaci iontového prostředí v blízkosti nabitého fázového rozhraní byla vytvořena řada modelů (model Helmholtzův, Gouy-Chapmanův, Sternův, a další), avšak prozatím neexistuje žádný obecný model, jenž by mohl být použit ve všech experimentálních situacích [19, 20].

2.3.1. *Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy*



Obr. 9: Schematické znázornění Helmholtzova modelu s naznačeným průběhem potenciálu s rostoucí vzdáleností od nabitého povrchu d [18, 19, 20, 21].

Nejstarším modelem, který popisuje elektrickou dvojvrstvu, je Helmholtzův model (schematické zobrazení viz Obr. 9). Zmíněný model byl představen roku 1879 německým vědcem Hermanem von Helmholtzem. Ten jako první použil pro vrstvu iontů v okolí nabitého povrchu název elektrická dvojvrstva. Jeho model je nejjednodušším modelem, který popisuje elektrickou dvojvrstvu. V tomto modelu je povrchový náboj zcela kompenzován kompaktní mono-vrstvou iontů z roztoku, v němž se nabitý povrch nachází. To způsobuje lineární pokles celkového potenciálu s rostoucí vzdáleností od rozhraní. Tato kompaktní vrstva iontů je od povrchu vzdálena přibližně 1nm, v závislosti na velikosti iontů a napětí, a je považována za tloušťku elektrické dvojvrstvy [18, 19, 20, 21].

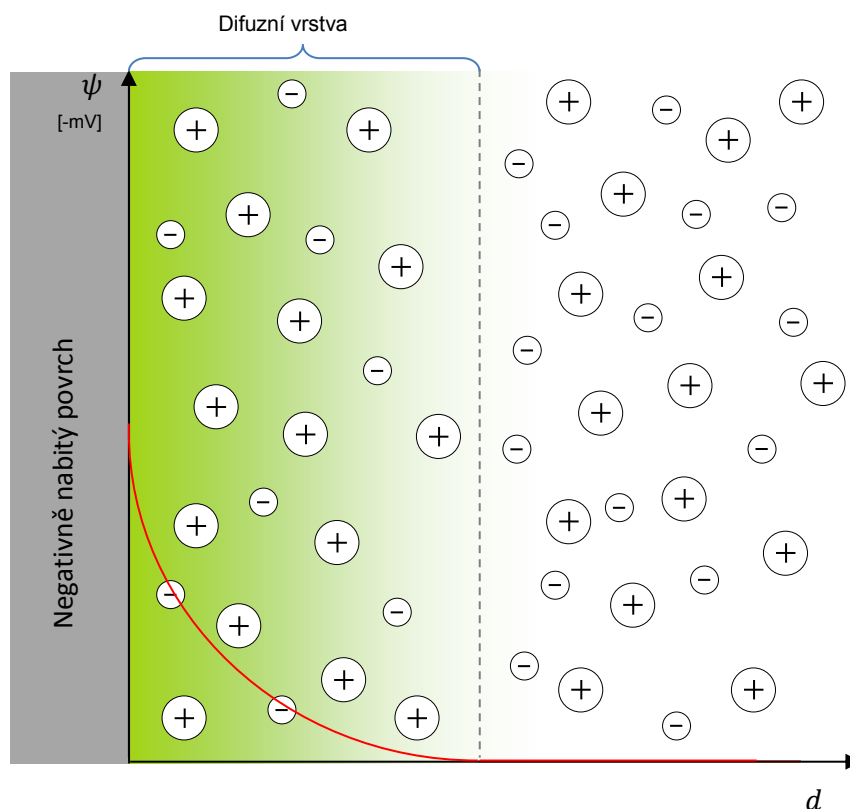
2.3.2. Gouy-Chapmanův model elektrické dvojvrstvy

Druhým, více sofistikovaným modelem je Gouy-Chapmanův model (viz Obr. 10). Tento model zahrnuje mnohem více fyzikálních jevů, mezi něž lze zařadit například: tepelný pohyb, koncentraci a distribuci pozitivních a negativních iontů atp. Počátkem roku 1900 Gouy navrhl, že mezifázový potenciál na nabitém povrchu je možné připsat určitému počtu iontů daného znaménka, které jsou k povrchu vázány elektrostatickou silou, a stejnému počtu iontů opačné polarity. To znamená, že na rozdíl od Helmholtzova modelu nejsou ionty k povrchu pevně vázány a mohou tedy difundovat do kapalné fáze. Nezávisle na Gouyovi také Chapman připravil teorii této tzv. difuzní dvojvrstvy, v níž předpokládal, že změna koncentrace volně se pohybujících iontů v blízkosti nabitého povrchu sleduje Boltzmanovo rozdělení (viz vztah (3)). Tento předpoklad je však mylný a to z důvodu, že při odvození Boltzmanova rozdělení bylo předpokládáno, že aktivita iontů je rovna jejich molární koncentraci. Tato aproximace může být pravdivá, pokud hledáme řešení pro celý objem, avšak v okolí nabitého povrchu již toto tvrzení není pravdivé [18, 19, 21, 22].

V uvedeném vztahu je n koncentrace iontů v dané vzdálenosti od nabitého povrchu, n_0 je celková koncentrace iontů v roztoku, z je náboj iontů, e_n je elementární náboj, ψ je potenciál, k je Boltzmanova konstanta a T je termodynamická teplota [19, 22].

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{ze_n\psi}{kT}} \quad (3)$$

Dále byla v řešení elektrické dvojvrstvy v Gouy-Chapmanově modelu využita Poissonova rovnice (vztah (4)), která vyjadřuje elektrostatické interakce mezi náboji. Následnou kombinací Poissonovy rovnice s Boltzmanovým rozdělením a integrací lze získat vztah, jež popisuje elektrický potenciál jako funkci vzdálenosti od nabitého povrchu [19, 22].



Obr. 10: Schematické znázornění Gouy-Chapmanova modelu s naznačeným průběhem potenciálu s rostoucí vzdáleností od nabitého povrchu d [18, 19, 20, 21].

$$\varepsilon \Delta^2 \psi = -\rho_f \quad (4)$$

Ve vztahu je ε permitivita, Δ^2 je Laplaceův operátor a ρ_f je objemová hustota náboje volných iontů definovaná vztahem (5) [22].

$$\rho_f = \sum_{i=1}^N z_i e_n n_i \quad (5)$$

2.3.3. *Sternův model elektrické dvojvrstvy*

Přesto, že je Gouy-Chapmanův model elektrické dvojvrstvy mnohem propracovanější než model Helmholtzův, není, jak již bylo zmíněno, tato teorie přesná. Roku 1924 byl německým fyzikem Ottou Sternem představen vylepšený Gouy-Chapmanův model. Tento model bývá označován jako Sternův případně jako Gouy-Chapman-Sternův model. Jedná se o jeden z nejčastěji používaných modelů k popisu elektrické dvojvrstvy. Sternův model spojuje dohromady oba modely popsané výše, což znamená, že elektrická dvojvrstva je v tomto modelu tvořena několika rozličně fungujícími oblastmi [18, 19, 21, 23].

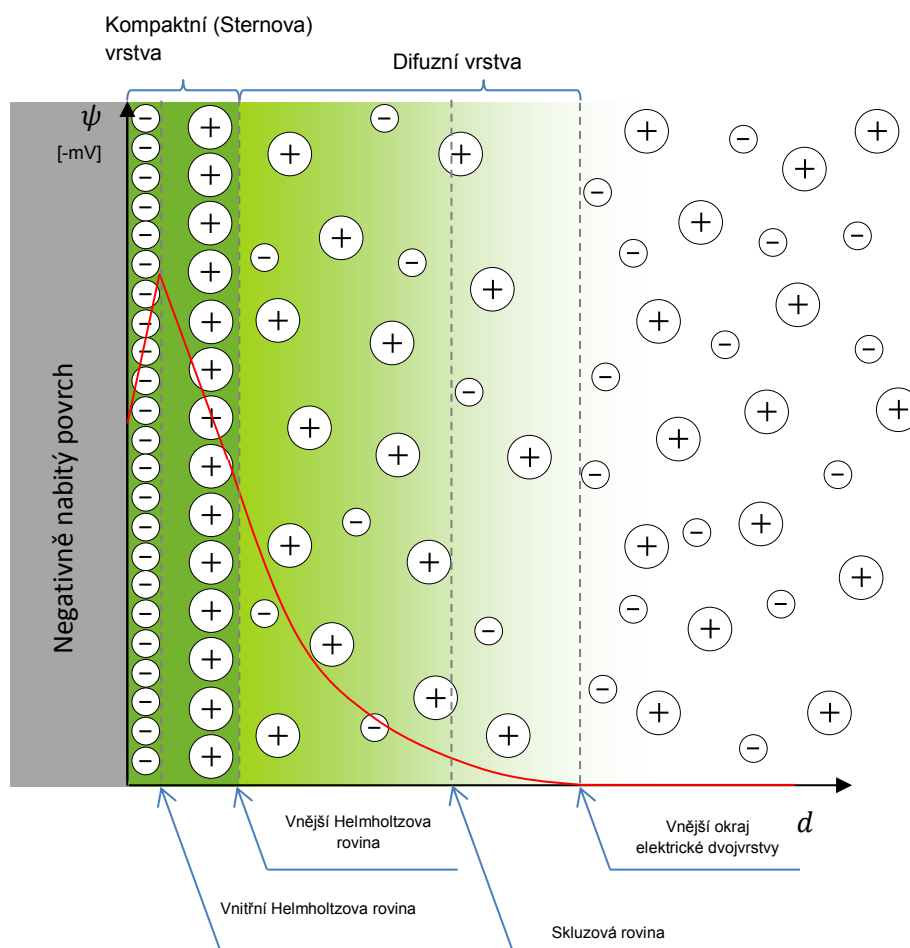
Na rozdíl od předchozích modelů zahrnul Stern do modelu fakt, že ionty mají konečnou velikost, díky čemuž nemohou přistupovat k nabitému povrchu na vzdálenost menší než několik nm, přičemž tato vzdálenost je obvykle považována za poloměr iontů. Stern také předpokládal, že některé z iontů jsou adsorbovány na povrch. Tato první (vnitřní) oblast je označována jako kompaktní, nebo také Sternova vrstva a je ohraničena dvěma myšlenými hranicemi. Hranice, která je blíže k povrchu částice, bývá označována jako vnitřní Helmholtzova rovina a druhá hranice je nazývána jako vnější Helmholtzova (případně Sternova) rovina. Podobně, jako u Helmholtzova modelu klesá v této vrstvě potenciál lineárně (viz Obr. 11) [19, 21, 23, 24, 25].

Za vnější Helmholtzovou rovinou je druhá vrstva, která je obdobná jako u Gouy-Chapmanova modelu. Jedná se o difuzní vrstvu, ve které již působí natolik malé adsorbční síly, že je možné jejich vliv na chování iontů zanedbat, a také elektrostatické interakce mezi nabitým povrchem a ionty v této vrstvě jsou nižší než ve vrstvě kompaktní. To má za následek aktivní výměnu iontů z difuzní vrstvy do okolního média a opačně. Vlivem toho může docházet k jevu, během něhož se difuzní vrstva nemusí pohybovat stejným směrem jako částice. Oproti Sternově vrstvě zde potenciál vykazuje exponenciální pokles s rostoucí vzdáleností od nabitého povrchu [19, 24, 25].

Jak již bylo zmíněno, elektrická dvojvrstva se kolem nabitého povrchu formuje z důvodu neutralizace povrchového náboje a zároveň vyvolává elektrokinetický potenciál mezi povrchem a libovolným bodem v médiu. Napětí, jež vzniká vlivem tohoto potenciálového rozdílu, má velikost v řádech milivoltů a je označováno jako povrchový potenciál. S rostoucí vzdáleností od povrchu potenciál klesá. Nejprve lineárně a následně exponenciálně, podle toho, v které vrstvě elektrické dvojvrstvy

(popsané Sternovým modelem) se pohybujeme, a na myšlené hranici, jež odděluje elektrickou dvojvrstvu od zbytku média, se blíží nule [19].

V konstantním elektrickém poli se budou nabitě definované částice pohybovat konstantní rychlostí. Tento jev je nazýván jako elektroforéza. Pohyblivost nabitých definovaných částic v kapalině závisí především na velikosti elektrického pole, dielektrické konstantě a viskozitě média [19].



Obr. 11: Schematické znázornění Sternova modelu elektrické dvojvrstvy s naznačenými hranicemi a průběhem potenciálu v závislosti na vzdálenosti od nabitého povrchu d [18, 19, 20, 21].

Na Obr. 11 je schematicky znázorněn Sternův model elektrické dvojvrstvy a jsou zde patrné všechny významné hranice spolu s naznačenou potenciálovou křivkou. Na zmíněném obrázku můžeme pozorovat navýšení Nernstova potenciálu vlivem adsorpce negativních iontů z roztoku na nabitý povrch. Tento růst je lineární, podobně jako pokles, jenž následuje za vnitřní Helmholtzovou rovinou. Následně dochází k exponenciálnímu

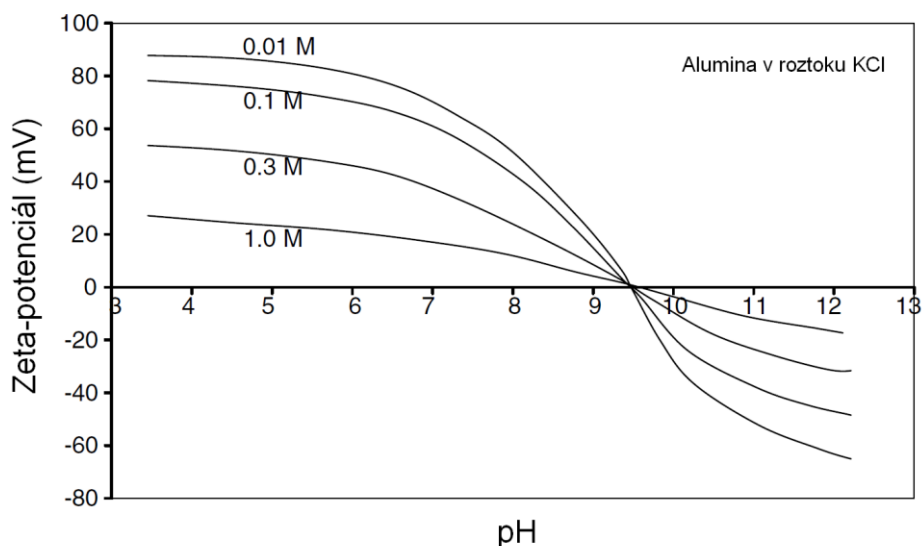
poklesu potenciálu v difuzní vrstvě. V ideálním případě je povrchový náboj v určité vzdálenosti od povrchu zcela kompenzován a výsledný potenciál je tedy nulový [26].

2.3.4. Zeta-potenciál

Jelikož přímé měření povrchového náboje je velmi obtížné, využívá se jako míra povrchového náboje definovaných částic veličina zvaná zeta-potenciál (někdy označovaná jako ζ -potenciál). Podobně jako jednoduché ionty, také definované částice v disperzi, jež mají povrchový náboj, vytváří v okolním prostředí elektrické pole. Vlivem tohoto elektrického pole dochází k navázání volných iontů opačné polarity z disperze k povrchu částice. Tato tenká vrstva, jež okolo nabitě definované částice vzniká, je nazývána jako elektrická dvojvrstva (viz výše), nebo také Debyeho vrstva, a je vázána silnými elektrostatickými a adsorbčními silami [16, 23, 24, 25, 27, 28]. Schematické znázornění této elektrické dvojvrstvy je patrné z Obr. 8 a Obr. 11.

Zeta-potenciál je elektrostatický potenciál, který leží u hranice difuzní vrstvy elektrické dvojvrstvy na tzv. skluzové rovině, a přímo souvisí s povrchovým nábojem. Skluzová rovina je další myšlenou hranicí, která rozděluje difuzní vrstvu na vrstvu iontů, jež se pohybují spolu s nabitou definovanou částicí, a vrstvu, jež zůstává stacionární. Zeta-potenciál je měřen jako napětí mezi potenciálem na vnitřní zmíněné skluzové rovině a objemem suspenze (viz Obr. 8). Jako míru povrchového náboje lze zeta-potenciál využít díky tomu, že skluzová rovina je od povrchu vzdálena pouze několik angströmů (desetin nanometrů) [16, 17, 19, 25, 26].

Díky tomu, že v elektrické dvojvrstvě existuje oblast iontové atmosféry, jež se s částicí pohybuje, a vrstva, která se nepohybuje, vztahuje se zeta-potenciál přímo k pohyblivosti nabitě částice v elektrickém poli. Ze znalosti velikosti zeta-potenciálu lze usuzovat na fyzikální stabilitu definovaných částic v suspenzích a emulzích a lze jej použít například k výpočtu potenciální energie dle vztahu (2), kde je dosazován na místo povrchového potenciálu. Dále je třeba si uvědomit, že podobně jako povrchový potenciál, také zeta-potenciál je závislý na pH média, ve kterém je stanoven (viz Obr. 12) [16, 17, 19, 25, 26].



Obr. 12: Závislost zeta-potenciálu na pH suspenze [16].

2.4. Metody měření zeta-potenciálu

Zeta-potenciál jako elektrostatický potenciál je nejčastěji měřen jako elektroforetická mobilita definovaných částic v působícím elektrickém poli. Mezi základní měřicí techniky, které lze využít k měření zeta-potenciálu, patří [16, 17, 23, 26, 29]:

- **Elektroforéza**
 - v rámci této metody dochází k měření pohybu nabitých definovaných částic suspendovaných v kapalině při aplikovaném elektrickém poli,
- **elektroosmóza**
 - v případě využití této metody je měřena tranzitní doba průchodu definované částice přes mikro-kanál nebo kapiláru. Při měření zeta-potenciálu je tento potenciál funkcí elektrického pole a elektroosmotické mobility,
- **streamování potenciálu**
 - tato metoda je založena na měření elektrického pole, které se vytvoří v případě, že je kapalina nucena proudit okolo stacionárního nabitého povrchu,

- **měření sedimentačního potenciálu**

- během měření sedimentačního potenciálu je měřeno elektrické pole, jež vzniká díky pohybu nabitých definovaných částic vzhledem ke stacionárnímu kapalnému médium.

2.4.1. Elektroforéza

Kolem každého nabitého povrchu, respektive definované částice v kapalině, dochází ke vzniku elektrické dvojvrstvy (Debyeho vrstvy), která je složená z iontů, jež se v této kapalině nacházejí. Z elektrických interakcí, které působí mezi ionty v kapalně fázi a nabitým povrchem, vyplývá, že tyto ionty mají převážně opačnou polaritu oproti povrchovému náboji, s nímž interagují. Aplikováním elektrického pole na suspenzi dochází k silovému působení na elektrické dvojvrstvy všech definovaných částic suspendovaných v kapalném médium. Díky tomu jsou definované částice zachyceny a přitahovány směrem k elektrodě s opačným nábojem, přičemž ionty z difuzní vrstvy iontové atmosféry definovaných částic se pohybují opačným směrem k elektrodě s odpovídající polaritou [17, 27, 29].

Proti přitažlivé síle elektrického pole působí v kapalině síly odpudivé, mezi něž patří například viskózní síly elektrolytu. Po dosažení rovnováhy mezi přitažlivými a odpudivými silami dojde také k ustálení rychlosti pohybu definovaných částic, na něž tyto síly působí. Tato ustálená rychlost pohybu definovaných částic v médium je závislá na síle elektrického pole, nebo potenciálovém gradientu, dále na permitivitě média, jeho viskozitě a v neposlední řadě také na zeta-potenciálu pohybujících se definovaných částic. Tento děj založený na zde popsaném principu bývá označován jako elektroforéza a lze jej aplikovat k měření velikosti zeta-potenciálu definovaných částic a k charakterizaci jejich povrchových vlastností, nebo k jejich separaci v suspenzi. Zmíněná elektroforetická mobilita definované částice, na níž je působeno elektrickým polem, lze vyjádřit pomocí Henryho rovnice (6) [14, 17, 29, 30]:

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_p}{\eta} \cdot f(\kappa a), \quad (6)$$

kde v je elektroforetická rychlost, ε_0 je permitivita vakua, ε_r je relativní permitivita, η je dynamická viskozita média, ζ_p je zeta-potenciál definované částice

a $f(\kappa a)$ je takzvaná Henryho funkce, v níž je a poloměr částice a κ je Debye-Huckeův parametr, který závisí na valenci a koncentraci iontů v roztoku. V praxi je však zmíněná Henryho funkce většinou aproximována jednou ze dvou číselných hodnot a to buď 1,0, nebo 1,5 [14, 17, 31].

Henryho funkce se ve většině případů aproximuje pomocí číselné hodnoty. Pro stanovení zeta-potenciálu definovaných částic se ve vodném prostředí s mírnou koncentrací elektrolytu tato funkce nejčastěji aproximuje hodnotou 1,5, což je také často uváděno jako Schmoluchowskeho aproximace. Použitím této aproximace, pro systémy které této aproximaci vyhovují, je umožněn přímý výpočet zeta-potenciálu z elektroforetické pohyblivosti [17]. Vztah (7) označovaný jako Schmoluchowskeho rovnice vyjadřuje elektroforetickou mobilitu částice v aplikovaném elektrickém poli [25, 27, 32].

$$v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_p}{\eta} E_p \quad (7)$$

Ve vztahu je v elektroforetická rychlost definované částice, ε_0 je permitivita vakua, ε_r je relativní permitivita, η je dynamická viskozita média, ζ_p je zeta-potenciál definované částice a E_p je intenzita elektrického pole. Tento vztah lze využít pouze při splnění několika omezujících předpokladů [17, 27]:

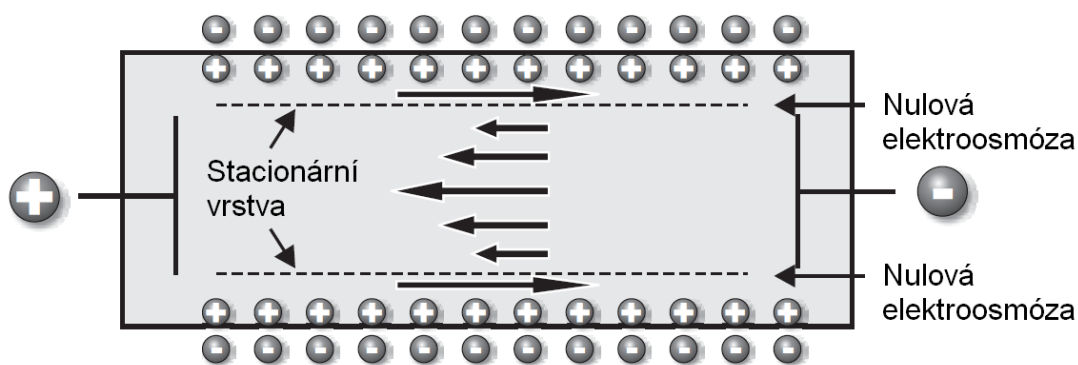
- poloměr definované částice musí být podstatně větší než tloušťka její elektrické dvojvrstvy,
- okolní prostředí je na definovanou částici nevázané,
- zeta-potenciál je homogenní okolo celé definované částice,
- definované částice musí být větší než 0,2 μm
- a elektrolyt, v němž se definované částice pohybují, musí obsahovat více než 10^{-3} mol soli.

První výše zmíněná podmínka zajišťuje, že, i přes migraci a výměnu iontů z difuzní vrstvy a přes pohyb samotné definované částice, je Debyeho vrstva přibližně v rovnovážném stavu. Avšak je nutné poznamenat, že velké množství systémů, které obsahují koloidní částice (nanočástice), tuto podmínku nesplňuje, a je proto nezbytné Schmoluchowskeho rovnici korigovat [27].

Jak je patrné z předpokladů umožňujících využití Schmoluchowského aproximace, je minimální velikost definovaných částic, na něž lze toto zjednodušení využít, omezena velikostí 200nm. Pokud máme koloidní systém, v němž jsou definované částice s velikostí menší, než je uvedená mez, a mají-li tyto definované částice nízkou hodnotu dielektrické konstanty, lze Henryho funkci pro tyto definované částice aproximovat hodnotou 1,0. Díky tomu lze využít obdobně jednoduchý výpočet jako při využití Schmoluchowského aproximace. Toto zjednodušení bývá často označováno jako Huckelova aproximace a obecně je využívána pro měření v bezvodém prostředí [17].

2.4.2. Elektroosmóza

Elektroosmóza je jednou z dalších metod, které umožňují analyzovat velikost zeta-potenciálu definovaných částic měřením jejich elektroforetické mobility. K elektroosmotickému jevu dochází v kapilárách. Tyto kapiláry nesou na svém povrchu náboj, což po aplikaci elektrického pole vyvolá v blízkosti stěn elektroosmotický tok kapaliny elektrolytu. Obsahuje-li elektrolyt koloidní částice, budou tyto definované částice superponovány v tomto elektroforetickém toku v závislosti na jejich elektroforetické pohyblivosti [29, 30].



Obr. 13: Schéma elektroosmotického proudění kapilárou kruhového průřezu [17].

V uzavřeném systému je elektroosmotický tok kompenzován tokem opačným, jež probíhá středem kapiláry. Jelikož v kapiláře existují tyto dva opačné proudy kapaliny, lze zde nalézt místo, kde se jednotlivé toky vyruší a elektroosmotický tok je zde nulový. Tato vrstva je nazývána jako stacionární. Schéma elektroforetického toku kapilárou

s naznačenou vrstvou s nulovým tokem viz Obr. 13. Je-li elektroforetická rychlost nabitých definovaných částic měřena v libovolném bodě této vrstvy, bude tato rychlost skutečnou hodnotou elektroforetické rychlosti definovaných částic a nebude zatížena elektroosmotickou chybou [17].

2.4.3. Sedimentační potenciál

Fenomén sedimentačního potenciálu vzniká v suspenzi díky pohybu nabitých definovaných částic, který je způsoben gravitačním polem. Tento tok nabitých definovaných částic vytváří v suspenzi množství dipólů v okolí těchto definovaných částic, což má za následek vznik makroskopického potenciálového rozdílu mezi dvěma body v suspenzi [33, 34].

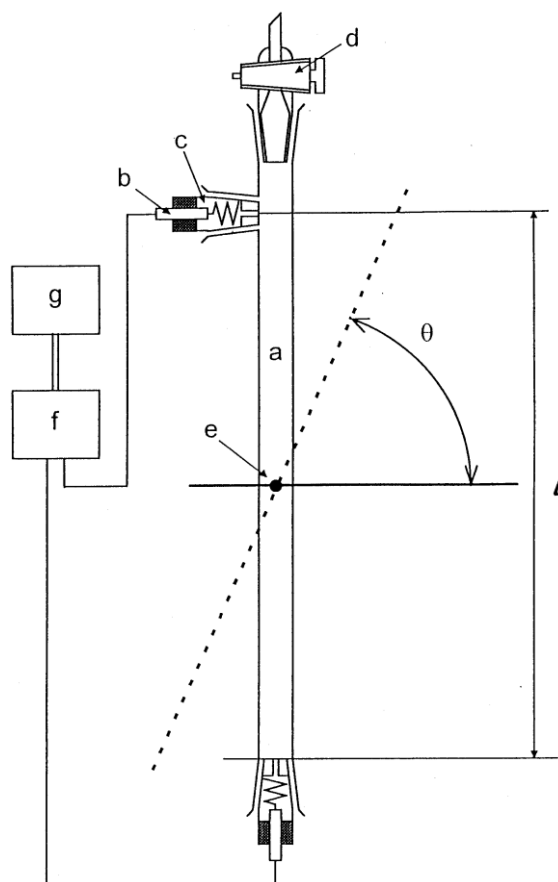
Pro výpočet zeta-potenciálu pomocí metody sedimentačního potenciálu je třeba znát koncentraci, vodivost suspenze, hustotu definovaných částic a potenciálový rozdíl mezi dvěma konci sloupce suspenze. I přesto, že je tato metoda vhodná také pro systémy s vysokou koncentrací definovaných částic, je využívána k měření zeta-potenciálu jen výjimečně. Toto je zapříčiněno především tím, že je velmi obtížné měřit sedimentační potenciál s dostatečnou přesností. Tato přesnost je ovlivněna především chybami, které vznikají kvůli přítomnosti proudů (*z angl. drifts*), anebo nedostatečnou souměrností měřících elektrod. Tyto odchylky jsou v porovnání s měřeným sedimentačním potenciálem relativně velké, a proto se toto měření provádí jen ojediněle, jak již bylo zmíněno výše [33, 34].

Pro výpočet zeta-potenciálu z potenciálu sedimentačního lze využít Schmoluchowského vztahu (viz rovnice (8)). Uvedený vztah (2) je platný pouze pro sférické, nevodivé definované částice v monodisperzní suspenzi a se zanedbatelnými mezi-částicovými interakcemi a povrchovou vodivostí [34].

$$E_s = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \phi (\rho - \rho_0) g}{\eta \lambda} \zeta \quad (8)$$

Ve vztahu je E_s sedimentační potenciál (V/m), ε_r je relativní permitivita média, ε_0 je permitivita vakua (F/m), ϕ je objemová frakce definovaných částic, ρ je hustota částic (kg/m^3), ρ_0 je hustota média (kg/m^3), g je gravitační zrychlení (m/s^2),

ζ je zeta-potenciál částice (V), η je viskozita suspenze ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) a λ je specifická vodivost (S/m) [34].



Obr. 14: Schematické znázornění aparatury pro měření sedimentačního potenciálu metodou s rotujícím sloupcem. (a) sloupec vzorku, (b) Ag/AgCl elektroda, (c) komora elektrody, (d) teflonová zátka, (e) osa rotace, (f) digitální milivoltmetr s vysokou impedancí, (g) výpočetní jednotka, (θ) úhel rotace a (l) výška sloupce [33].

Na Obr. 14 je schematicky znázorněna aparatura, již lze využít pro měření sedimentačního potenciálu definovaných částic. Aparatura je tvořena skleněnou trubicí o známé délce a průměru, dvojicí Ag/AgCl elektrod, zátkou, jež zamezuje kontaminaci a úniku suspenze vzorku, rotačním mechanismem, osobním počítačem a milivoltmetrem. Tato metoda umožňuje podstatně přesnější měření sedimentačního potenciálu, a to především díky omezení výše zmíněných chyb, jako je přítomnost proudů (*z angl. drifts*) nebo nesymetrie měřících elektrod [33].

3. Cíl diplomové práce

Cílem diplomové práce bude charakterizování a vyhodnocování povrchových vlastností nano/částic kompozitních nanomateriálů pomocí analýzy zeta-potenciálu v závislosti na velikosti a tvaru těchto částic. Práce bude založena na experimentálním měření a vyhodnocování dat jednotlivých hodnot zeta-potenciálu. Diplomová práce bude tvořena třemi částmi, které budou dále členěny:

1. Teoretická část bude řešena formou literární rešerše na téma:

- kompozitní nanomateriály na bázi nanočástic;
- povrchové vlastnosti definovaných částic a nanočástic;
- nanočástice kompozitních materiálů;
- zeta-potenciál - definice a metody jeho měření.

2. Experimentální část bude zaměřena na:

- přípravu částic kompozitních nanomateriálů;
- analýzu struktury a morfologie částic kompozitních nanomateriálů pomocí skenovací elektronové mikroskopie;
- analýzu zeta-potenciálu kompozitních nanomateriálů ve dvou disperzních prostředích;
- hodnocení a analýzu relací naměřených hodnot.

3. V závěrečné části budou vyhodnoceny a shrnuty výsledky diplomové práce.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část diplomové práce byla řešena v laboratořích Centra nanotechnologií (VŠB-TU Ostrava). Následují jednotlivé kroky řešení experimentální části tak, jak po sobě následovaly, včetně popisu.

4.1. Příprava částic kompozitních nanomateriálů

Pro experimentální část byla připravena série vzorků částic kompozitních nanomateriálů. Jednalo se o částice kompozitních nanomateriálů na bázi oxidu zinečnatého na vermikulitové matrici, oxidu měďnatého na vermikulitové matrici a částic kompozitního materiálu na bázi směsných oxidů Cu-Zn-O.

Experimentální vzorky částic kompozitních nanomateriálů byly připravovány pomocí mechanochemické syntézy dle pracovního postupu uvedeného v [35].

Experimentální prekursorby byly mechanicky zpracovávány v planetárním kulovém mlýnu Fritsch Pulverisette7 (ve wolfram-karbidových mlecích nádobách s pěti mlecími tělesy/koulemi) a následně tepelně zpracovávány/kalcinovány při různých teplotách (150, 350 a 650°C) po dobu 1,5 hodiny.

V případě částicových nanokompozitů na bázi vermikulitu byl použit Mg-vermikulit původem z Brazílie (dodavatel Sigma Aldrich), resp. jeho podsítná 40μm frakce. Mimo vermikulitové kompozitní nanomateriály byl k analýzám použit také vzorek práškového kompozitního materiálu na bázi směsného oxidu Cu-Zn-O bez vermikulitové matrice.

Tab. 1: Tabulka navážek prekursorů pro přípravu kompozitních materiálů na bázi směsných oxidů Cu-Zn-O.

	m_{ZnCl_2} [g]	m_{CuCl_2} [g]	m_{NaCl} [g]	m_{NaCO_3} [g]	$m_{vermikulit}$ [g]
Cu45ZnO	8,38	6,78	15,16	15,16	0

$$m(\text{Zn}) = m(\text{ZnO}) \cdot \frac{M(\text{Zn})}{M(\text{ZnO})} \quad (9)$$

$$m(\text{Zn}) = m(\text{ZnCl}_2) \cdot \frac{M(\text{Zn})}{M(\text{ZnCl}_2)} \quad (10)$$

$$m(\text{ZnCl}_2) = m(\text{ZnO}) \cdot \frac{M(\text{ZnCl}_2)}{M(\text{ZnO})} \quad (11)$$

$$m(\text{ZnCl}_2) = P(\text{ZnO}) \cdot (m(\text{ZnO}) + m(\text{CuO})) \cdot \frac{M(\text{ZnCl}_2)}{M(\text{ZnO})} \quad (12)$$

$$m(\text{CuCl}_2) = P(\text{CuO}) \cdot (m(\text{ZnO}) + m(\text{CuO})) \cdot \frac{M(\text{CuCl}_2)}{M(\text{CuO})} \quad (13)$$

Pro přípravu směsných kompozitních nanomateriálů byl proveden výpočet navážky prekursoru k přípravě směsného oxidu o známém množství a poměru jednotlivých složek dle vztahu (12) a (13). Vztah (12) byl odvozen z rovnic (9) a (10). Tyto byly vzájemně porovnány (viz vztah (11)) a úpravou byl získán hledaný vztah pro výpočet navážky. Obdobný postup byl také využit při odvození rovnice (13). Ve vztazích je m hmotnost, M je molární hmotnost a P je procentuální zastoupení daného oxidu v kompozitu. Výsledné složení prekursorů pro přípravu směsného kompozitního nanomateriálu je uvedeno v Tab. 1.

Koncentrační zastoupení jednotlivých oxidických fází v kompozitních nanomateriálech bylo analyzováno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie.

Celkový přehled experimentálních vzorků s jejich označením, složením a kalcinačními teplotami je uveden v Tab. 2.

Tab. 2: Seznam značení mechanochemicky připravených experimentálních vzorků, jejich složení a kalcinační teploty.

Označení experimentálních vzorků	Složení	Teplota kalcinace [°C]
ZnO/V/150	32% ZnO + vermikulit	150
ZnO/V/350	32% ZnO + vermikulit	350
ZnO/V/650	32% ZnO + vermikulit	650
CuO/V/150	22% CuO + vermikulit	150
CuO/V/350	22% CuO + vermikulit	350
CuO/V/650	22% CuO + vermikulit	650
Cu45Zn/150	55% CuO + 45% ZnO	150
Cu45Zn/350	55% CuO + 45% ZnO	350
Cu45Zn/ 650	55% CuO + 45% ZnO	650
Cu45Zn/V/150	55% CuO + 45% ZnO + vermikulit	150
Cu45Zn/V/350	55% CuO + 45% ZnO + vermikulit	350
Cu45Zn/V/650	55% CuO + 45% ZnO + vermikulit	650
45Cu/V/150	45% CuO + vermikulit	150
45Cu/V/350	45% CuO + vermikulit	350
45Cu/V/650	45% CuO + vermikulit	650
45Zn/V/150	45% ZnO + vermikulit	150
45Zn/V/350	45% ZnO + vermikulit	350
45Zn/V/650	45% ZnO + vermikulit	650

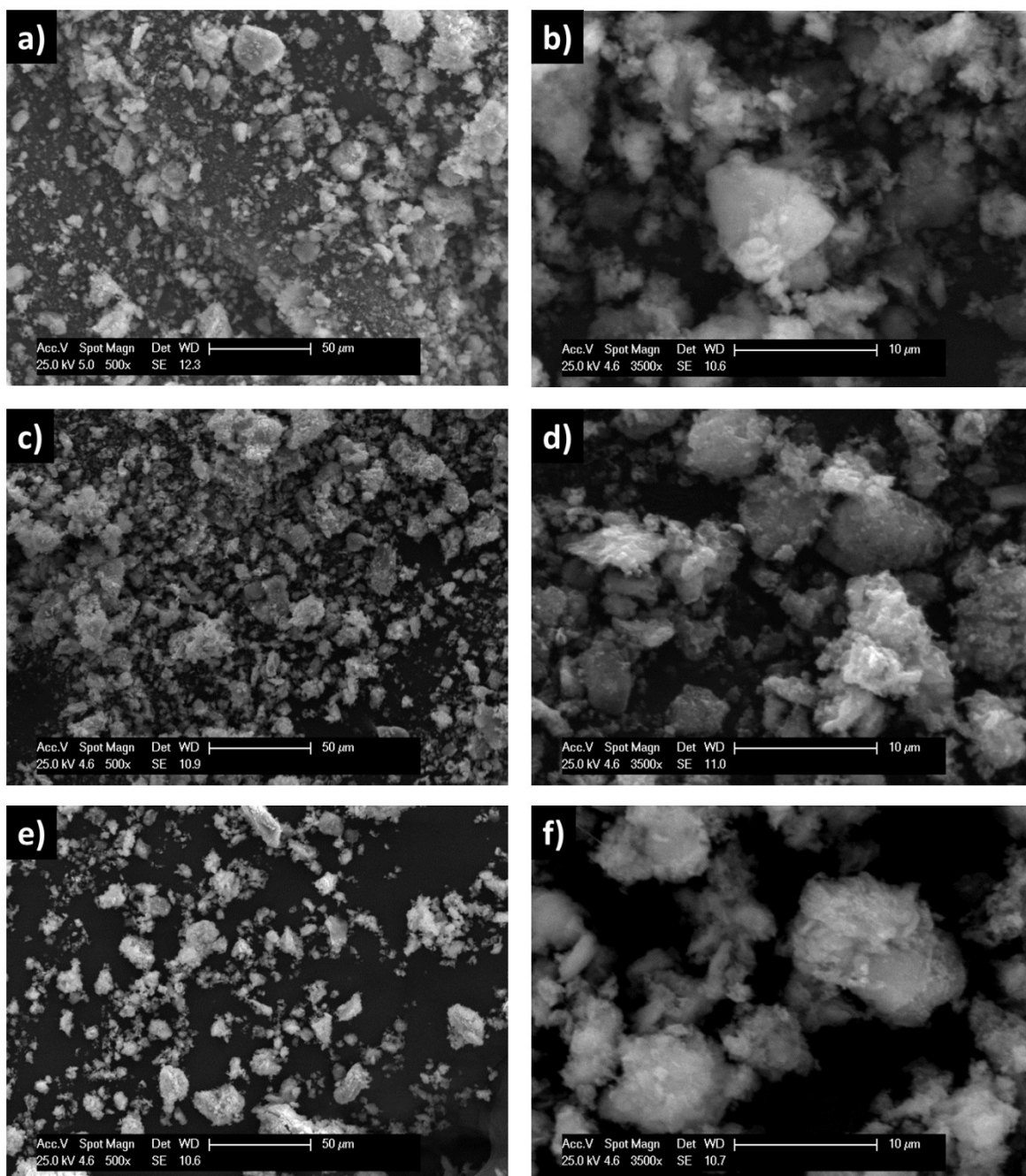
4.2. Charakterizace morfologie

Morfologie připravených kompozitních nanomateriálů byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) při dvou zvětšeních (viz Obr. 15 - Obr. 20). Pro měření byl využit skenovací elektronový mikroskopu značky PHILIPS XL-30.

Připravené vzorky byly nanесeny na uhlíkovou lepicí pásku na jednotlivé terčíky. Lepicí páska byla použita k udržení připravených částic kompozitních nanomateriálů na terčíku i po ozáření elektronovým paprskem. Materiály, jež byly nanесeny na terčíky, byly následně naprášeny vrstvou slitiny na bázi zlata a paládía. Toto naprášení bylo provedeno v naprašovacím zařízení značky POLARON SC 7640 a bylo provedeno z důvodu zlepšení povrchové vodivosti měřených částic.

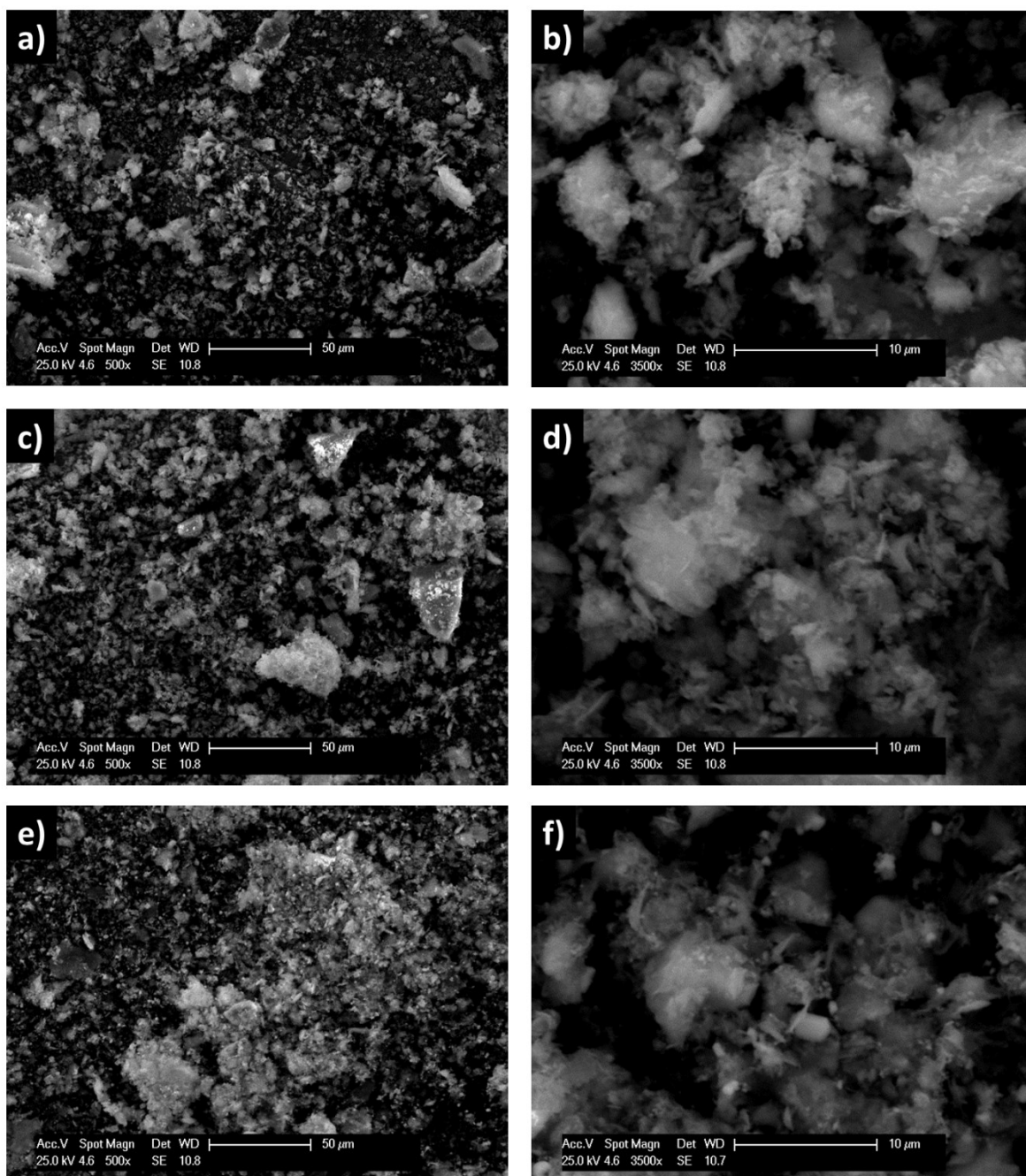
Připravené vzorky byly vloženy do pracovní komory mikroskopu a prostor byl po uzavření evakuován. Měření bylo prováděno při konstantním napětí 25 000V a s detektorem sekundárních elektronů, přičemž tyto parametry byly zachovány po celou dobu měření.

Na snímcích, jež jsou vyobrazeny na Obr. 15, jsou charakterizovány částice kompozitních nanomateriálů na bázi oxidu zinečnatého na vermikulitové matrici při různých kalcinačních teplotách. Na obrázcích jsou jasně viditelné vermikulitové částice, které mají deskovitou/lamelární strukturu různých velikostí. Ze snímků je také patrné, že připravené nanočástice oxidu zinečnatého byly vypěstovány na povrchu vermikulitové matrice. Tyto nanočástice tvoří na povrchu souvislé vrstvy relativně velkých aglomerátů nanočástic, jež s rostoucí kalcinační teplotou tvoří kompaktní struktury na povrchu vermikulitové matrice.



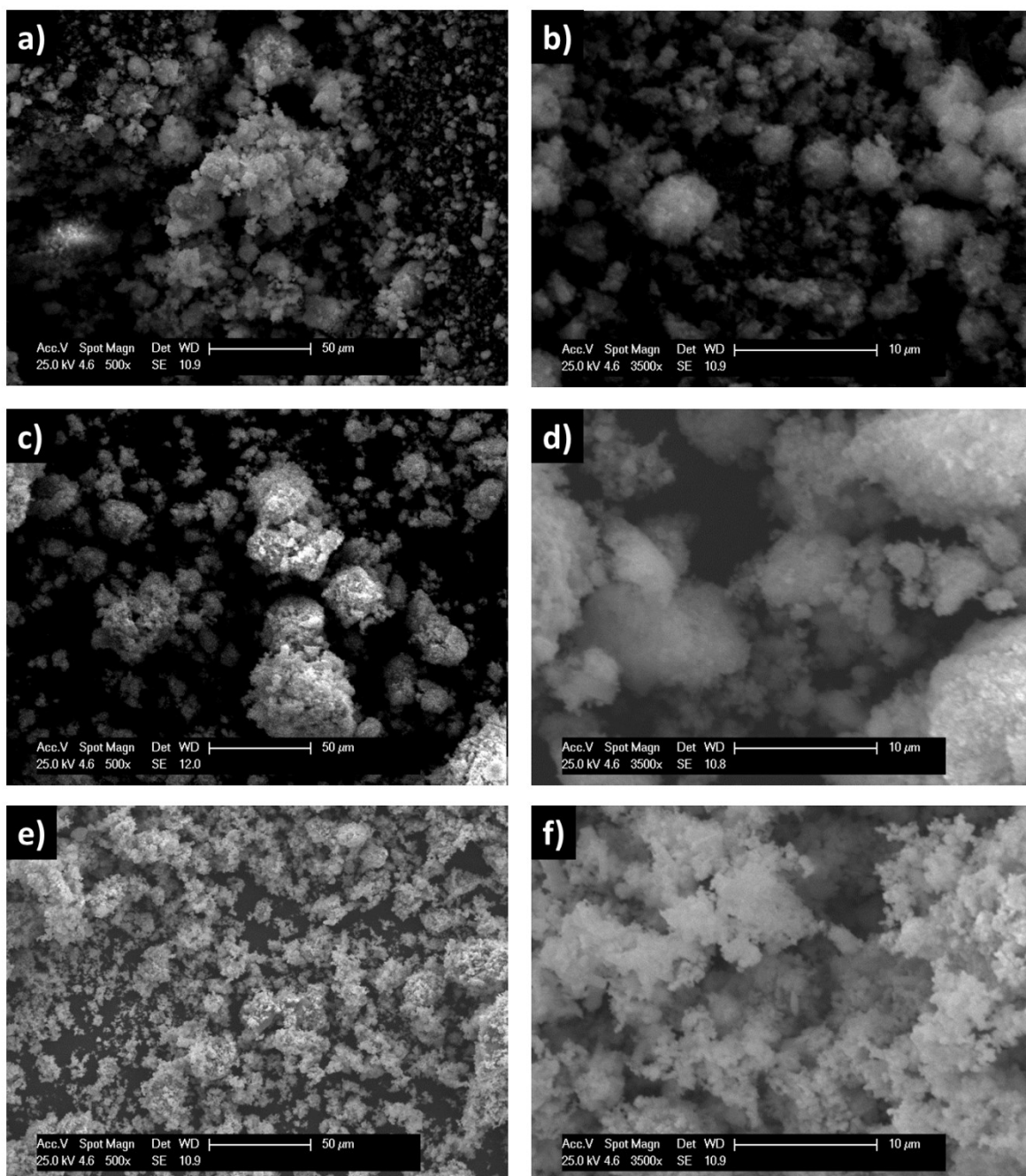
Obr. 15: SEM snímky vzorků na bázi ZnO na vermikulitové matrici kalcinovaných při různých teplotách. (a) a (b) ZnO/V/150, (c) a (d) ZnO/V/350 a (e) a (f) ZnO/V/650.

Na Obr. 16 jsou zaneseny snímky vzorků na bázi CuO na vermikulitové matrici. Podobně jako u předchozího Obr. 15 jsou na snímcích jasně patrné částice vermikulitové matrice. Na snímcích lze opět také pozorovat, že připravené částice jsou lokalizovány na povrchu vermikulitové matrice. Samostatné aglomeráty nanočástic však měly natolik jemnou strukturu, že z důvodu rozlišovací schopnosti použitého skenovacího elektronového mikroskopu nebylo možné tuto strukturu blíže charakterizovat.



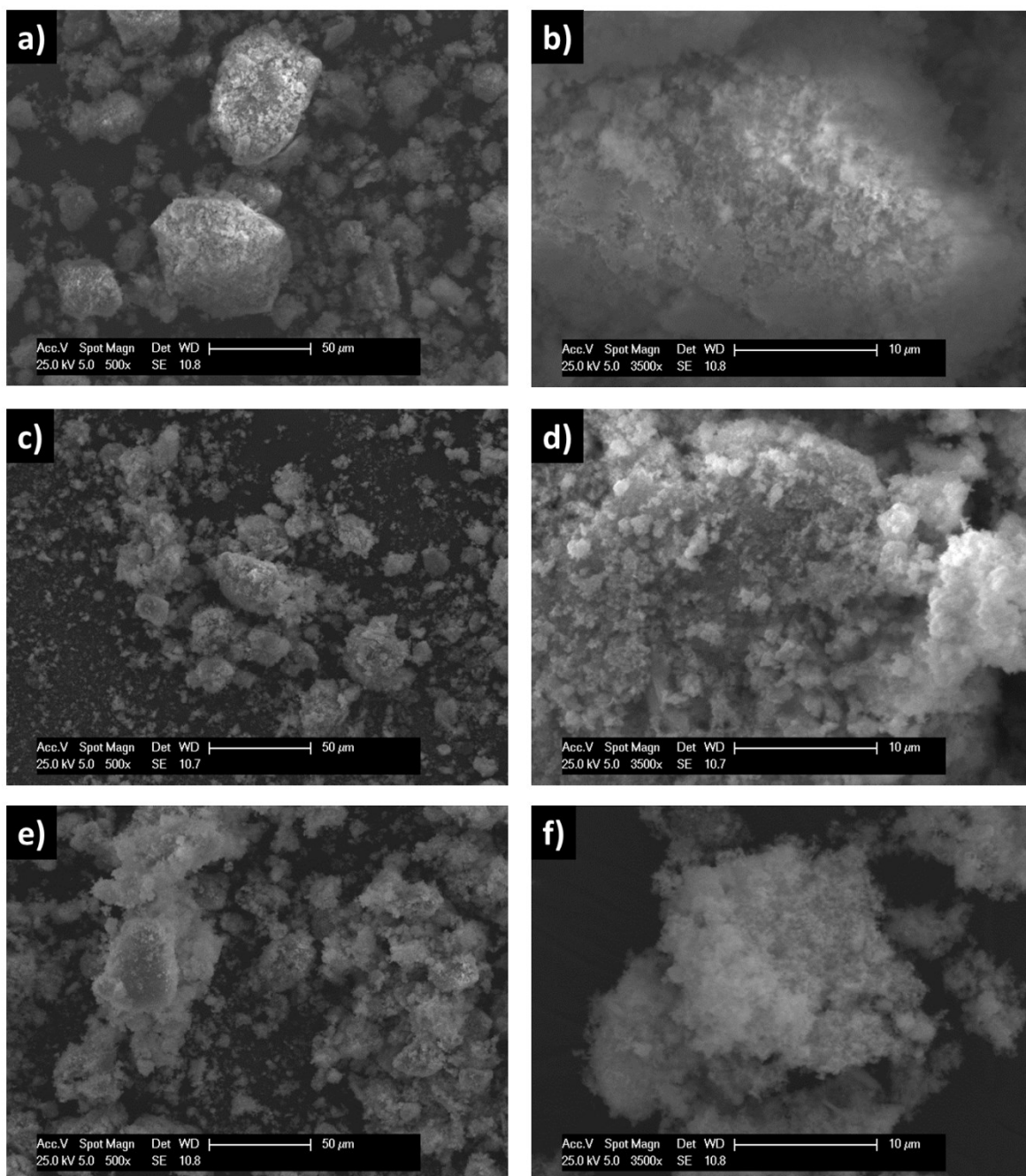
Obr. 16: SEM snímky vzorků na bázi CuO na vermikulitové matrici kalcinovaných při různých teplotách. (a) a (b) CuO/V/150, (c) a (d) CuO/V/350 a (e) a (f) CuO/V/650.

Jako další byl analyzován vzorek na bázi směsného oxidu Cu₄₅Zn, který byl také kalcinován při třech různých teplotách. Na snímcích (Obr. 17) je jasně patrné, že jemné částice směsných oxidů vytváří agregáty a aglomeráty částic v poměrně širokém velikostním rozpětí. Se vzrůstající kalcinační teplotou dochází k růstu jednotlivých krystalických zrn oxidu a při teplotě kalcinace 650°C je objem vzorků tvořen menšími aglomeráty.



Obr. 17: SEM snímky vzorků na bázi směsných oxidů Cu-Zn-O kalcinovaných při různých teplotách. (a) a (b) Cu₄₅Zn/150, (c) a (d) Cu₄₅Zn /350 a (e) a (f) Cu₄₅Zn /650.

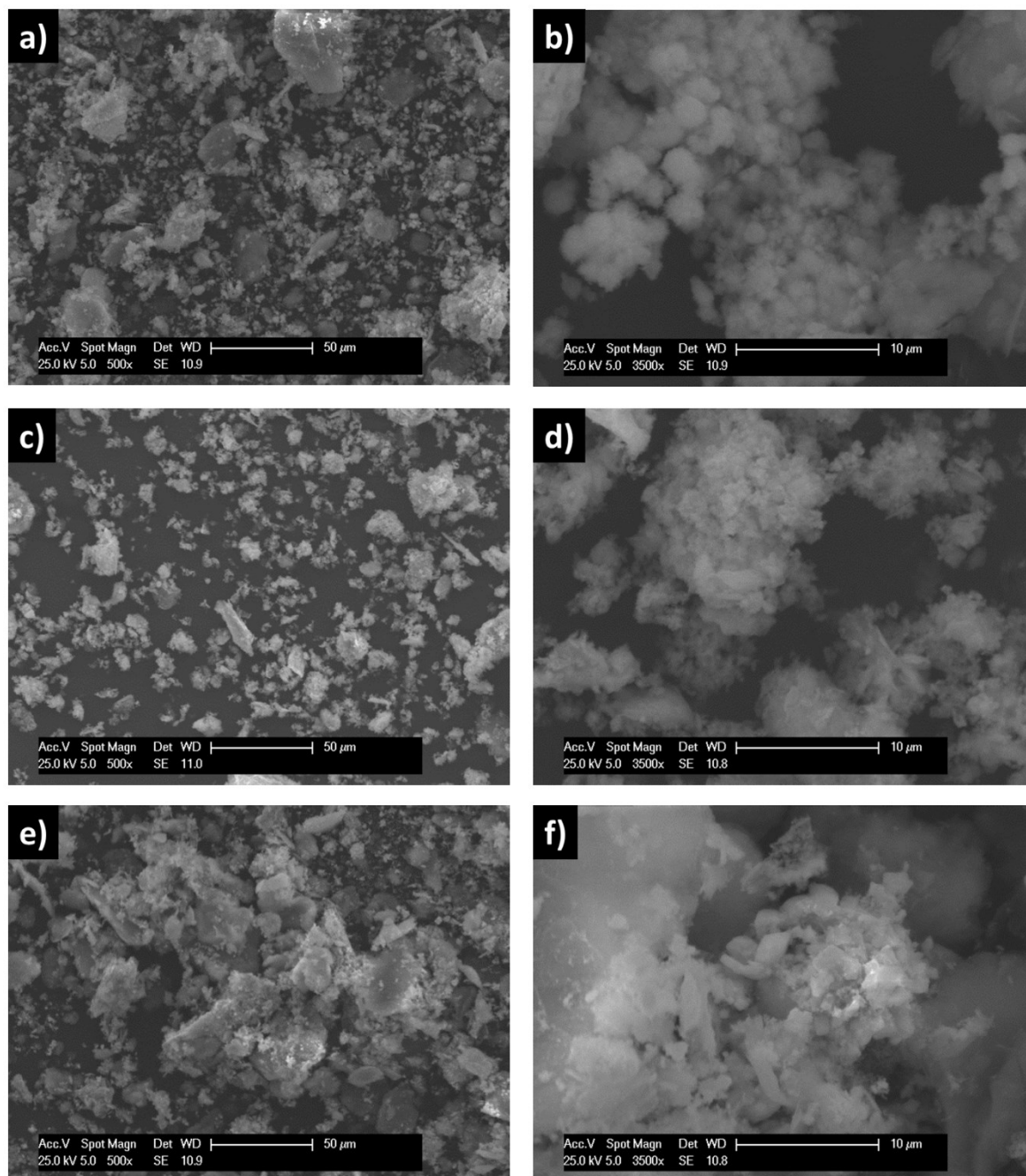
Částice kompozitního nanomateriálu tvořeného ze směsného oxidu vypěstovaného na povrchu vermikulitu Cu₄₅Zn/V jsou zobrazeny na Obr. 18. Směsný oxid na povrchu vermikulitové matrice vytváří souvislou vrstvu velmi jemných částic, které s rostoucí kalcinační teplotou vytváří tvarově neidentifikovatelné agregáty.



Obr. 18: SEM snímky vzorků na bázi směsných oxidů Cu-Zn-O na vermikulitové matrici kalcinovaných při různých teplotách. (a) a (b) Cu₄₅Zn/V/150, (c) a (d) Cu₄₅Zn/V/350 a (e) a (f) Cu₄₅Zn/V/650.

Vzorky na bázi oxidu měďnatého připraveného na vermikulitové matrici, jež jsou vyobrazeny na Obr. 19, mají částice oxidu připravené na povrchu vermikulitu. Tyto také tvoří agregáty a aglomeráty na povrchu vermikulitových částic. Oproti předchozím vzorkům mají tyto agregáty/aglomeráty poněkud odlišnou strukturu a to především u vzorku kalcinovaného při teplotě 150°C (Obr. 19 (a) a (b)). Tyto shluky zde mají

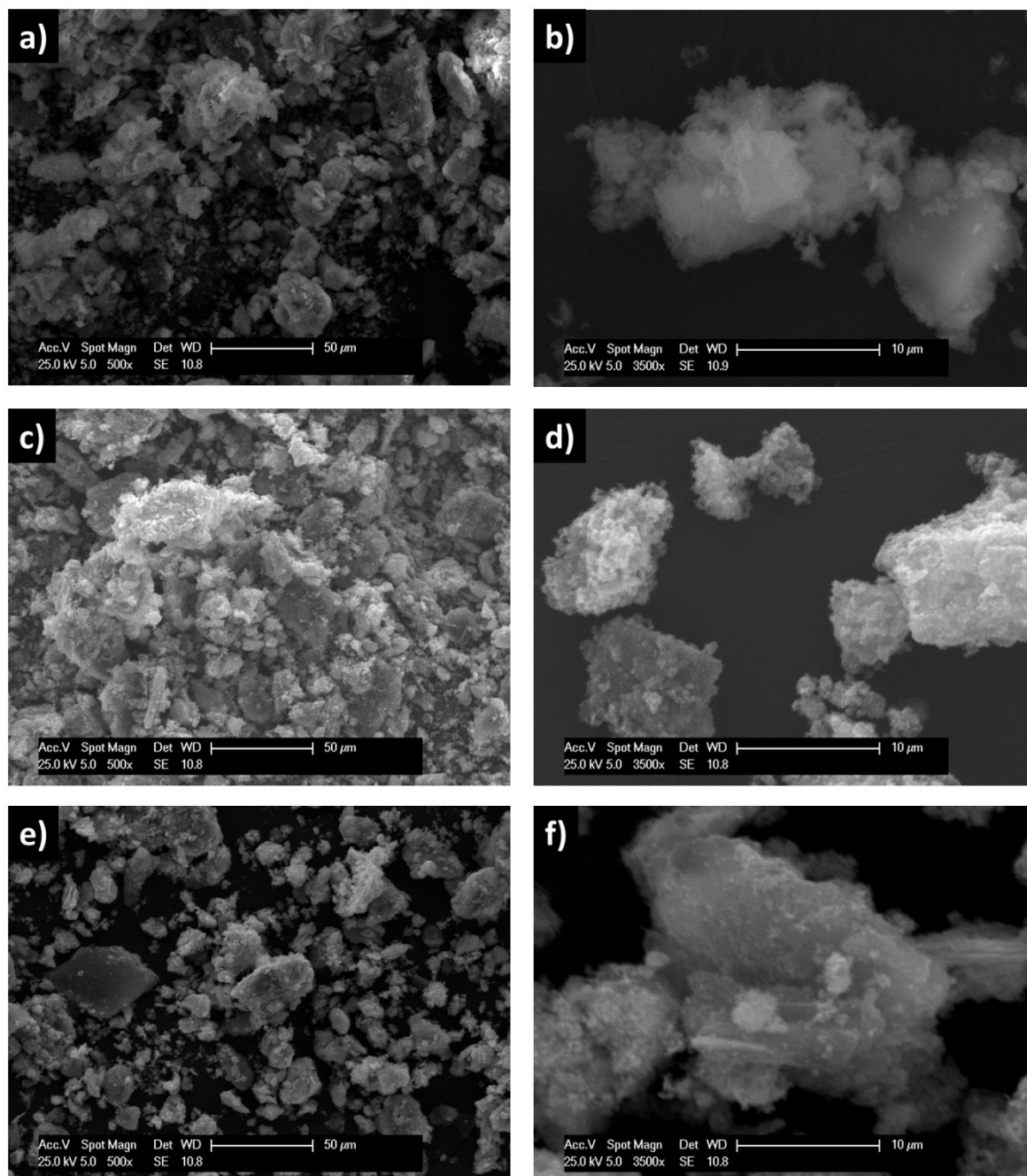
sférický tvar a jsou srostlé dohromady. Na vzorku, jenž byl kalcinován na teplotu 650°C (Obr. 19 (e) a (f)), lze pozorovat objekty, jež vypadají jako krystaly s poměrně pravidelnou strukturou.



Obr. 19: SEM snímky vzorků na bázi CuO na vermikulitové matrici kalcinovaných při různých teplotách. (a) a (b) 45Cu/V/150, (c) a (d) 45Cu/V/350 a (e) a (f) 45Cu/V/650.

Částice kompozitního nanomateriálu 45Zn/V jsou uvedeny na Obr. 20. Je patrné, že při nejnižší kalcinační teplotě vytváří oxid zinečnatý na povrchu vermikulitové matrice

povlak/vrstvu, která s rostoucí teplotou přispívá k růstu morfologicky neidentifikovatelných krystalů.



Obr. 20: SEM snímky vzorků na bázi ZnO na vermikulitové matrici kalcinovaných při různých teplotách. (a) a (b) 45Zn/V/150, (c) a (d) 45Zn/V/350 a (e) a (f) 45Zn/V/650.

4.3. Analýza velikosti částic

Analýza velikosti připravených částic kompozitních nanomateriálů byla provedena pomocí přístroje HORIBA Laser Scattering Size Distribution Analyzer LA-950. Jak již název napovídá, probíhá měření distribuce velikosti částic na principu rozptylu laserového záření na částicích v médiu, které prochází průtokovou celou.

Pro analýzu byla připravena vodná suspenze obsahující připravené částice kompozitních nanomateriálů. Referenční část každého vzorku byla vysypána do kádinky s připravenou destilovanou vodou. Aby došlo k vytvoření homogenní disperze, byl každý vzorek homogenizován v ultrazvukové lázni po dobu maximálně pěti sekund. Krátká doba působení byla volena z důvodu ovlivnění delaminace vermikulitových částic během ultrazvukového působení. Jak bylo publikováno v [36], dochází během ultrazvukového působení na jílové minerály k nevratnému narušení jejich struktury.

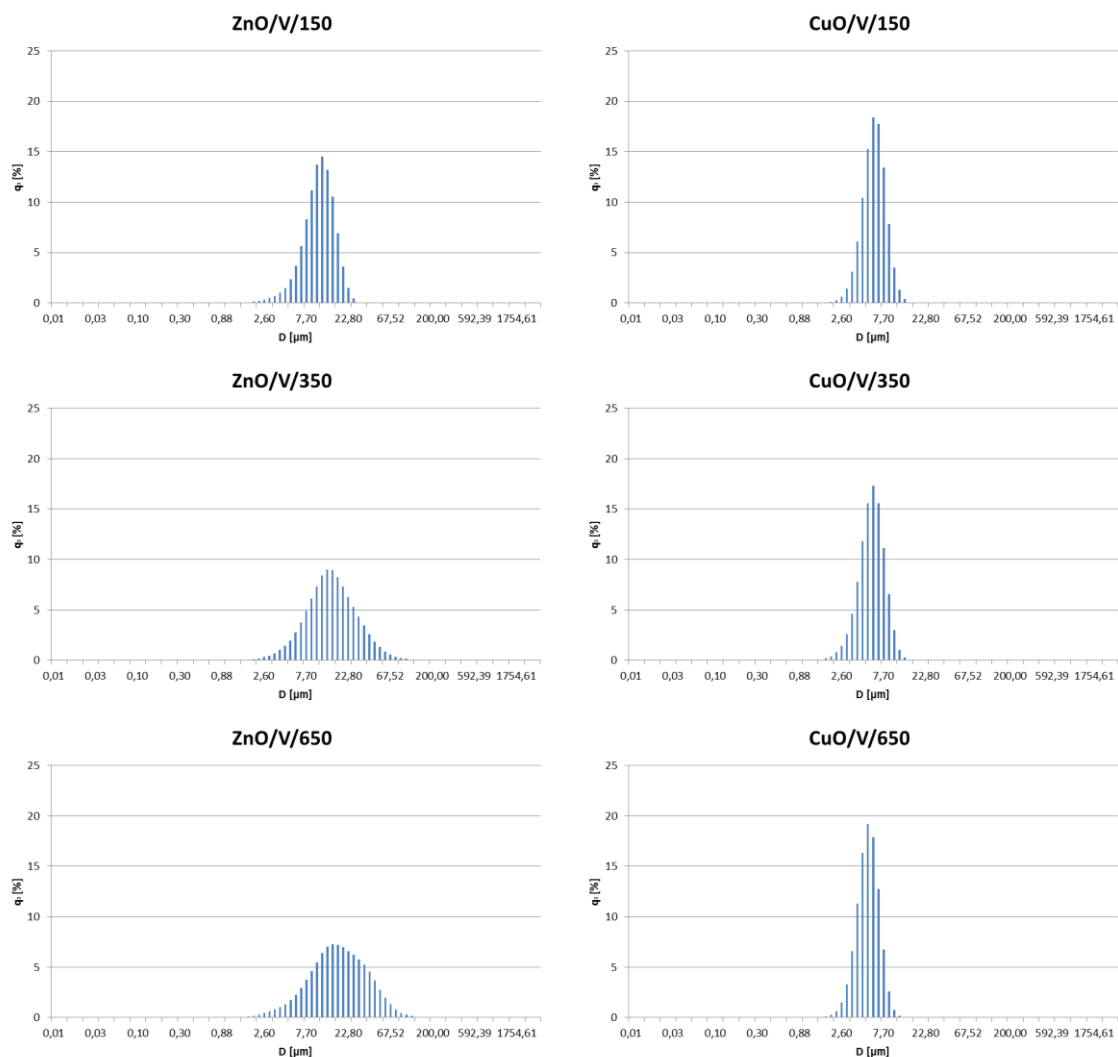
Takto upravený vzorek byl vpraven do přístroje, přičemž na ukazatelích v dodaném softwaru byla sledována ideální hodnota koncentrace vzorku. Získané distribuční závislosti jsou objemově vážené. Statistické výsledky jsou zaneseny v Tab. 3 a grafické vyobrazení distribucí velikostí částic všech analyzovaných vzorků je uvedeno na Obr. 21 - Obr. 23.

Na Obr. 21 jsou vyobrazeny objemově vážené distribuce velikosti částic oxidů na bázi mědi a zinku na vermikulitové matrici při třech kalcinačních teplotách. Všechny vyobrazené distribuce vykazují pouze jeden pík bez vedlejších maxim v relativně úzkém velikostním rozptylu, tzn. monomodální distribuční křivku. Ze statistických dat zanesených v Tab. 3 a potažmo také z grafických zobrazení na Obr. 21 lze konstatovat, že zatímco u vzorku ZnO/V s rostoucí kalcinační teplotou docházelo k rozšíření distribučních křivek a tím nárůstu velikosti částic kompozitních nanomateriálů, tak u vzorku (CuO/V) byl charakter opačný.

U distribučních závislostí vzorků na bázi směsných oxidů Cu-Zn-O (Obr. 22) mají distribuční křivky nehomogenní (multimodální) charakter. U vzorku Cu₄₅Zn/150 lze pozorovat dvě maxima, jež jsou v oblasti před hlavním maximem. Tato maxima naznačují, že během syntézy docházelo k růstu částic, které následně vytvářely agregáty a aglomeráty.

Oproti tomu u vzorku Cu₄₅Zn/350 je distribuce velikosti částic v širokém pásmu velikostí. Nejmenší naměřené částice dosahovaly velikosti stovek nanometrů a největší cca 1000 μm . Z distribuce lze předpokládat, že během výrobního procesu docházelo

k poměrně velké agregaci a aglomeraci částic. Distribuční charakter byl zachován i po opakovaném měření a následném využití delšího ultrazvukového působení.

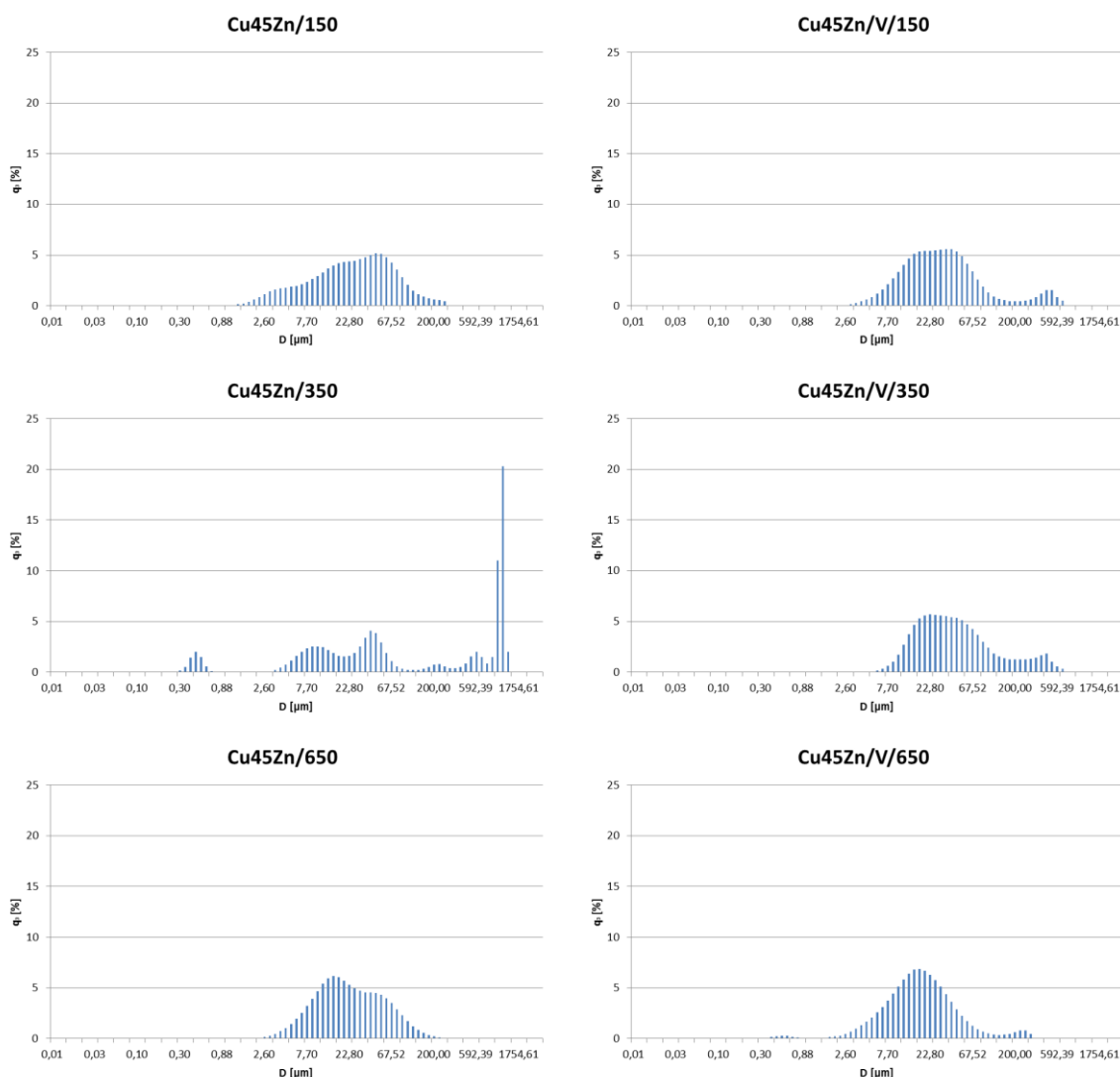


Obr. 21: Grafické zobrazení distribuce velikosti částic u vzorků na bázi oxidu zinečnatého (ZnO/V) a měďnatého (CuO/V) na vermikulitové matrici kalcinovaných při třech různých teplotách.

Následující vzorek Cu45Zn/650 má podobnou charakteristiku jako Cu45Zn/150. Rozdíl je v poloze hlavního maxima, které v tomto případě leží na úrovni nižších velikostí, a druhé sekundární maximum leží v oblasti větších velikostí. Tento průběh naznačuje nižší úroveň agregace a aglomerace než v předchozích případech.

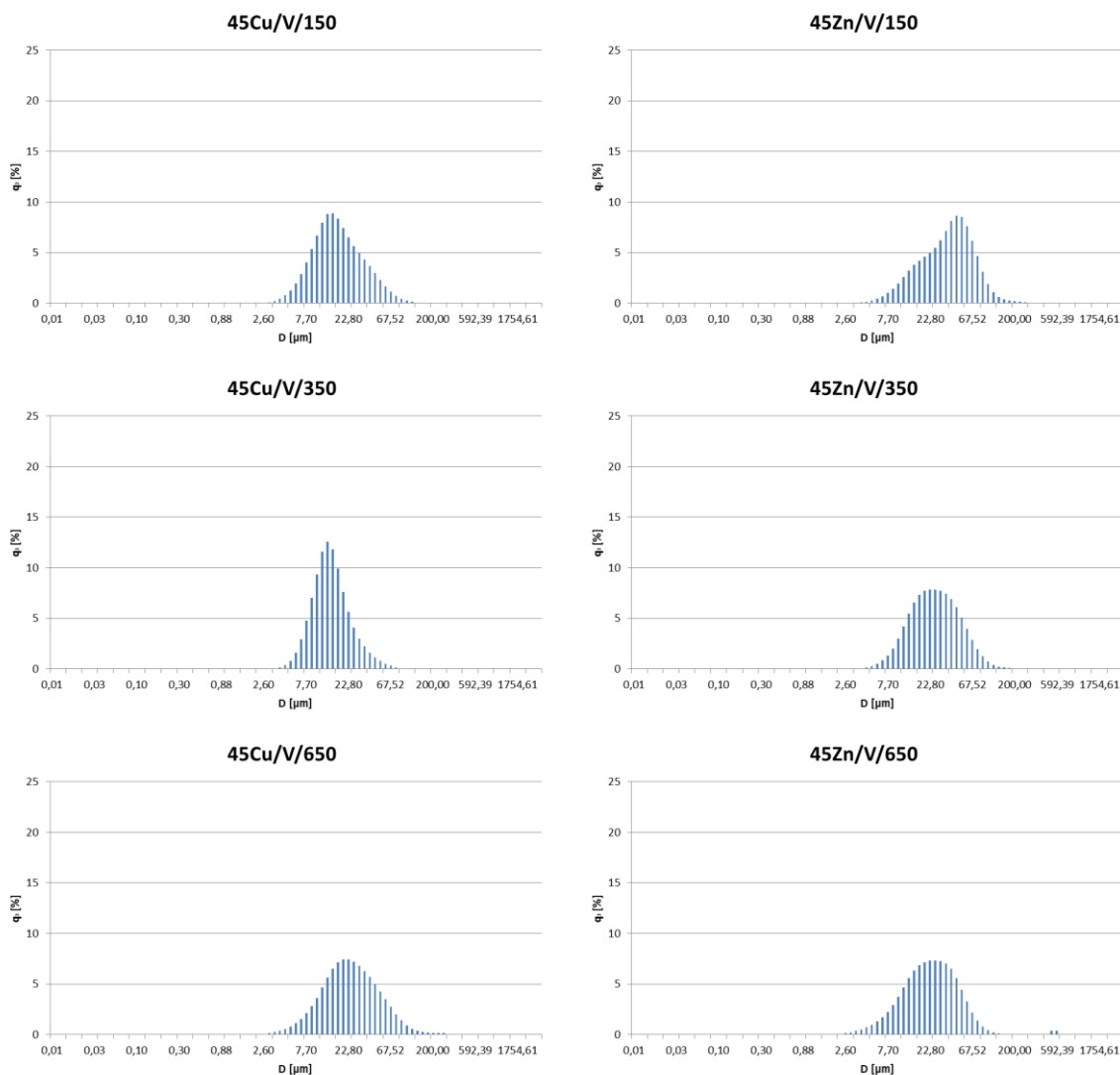
Vzorky směsných oxidů připravených na vermikulitové matrici vykazují při všech teplotách podobné chování. Distribuční křivky jsou bimodálního charakteru a kromě hlavního maxima zde leží také několik vedlejších maxim. Z distribucí na Obr. 22

a statistických výsledků, které jsou zaznamenány v Tab. 3, lze také vypožorovat, že s rostoucí kalcinační teplotou docházelo k snižování průměrných velikostí částic a k posunu hlavního maxima (hlavního modu) k nižším velikostem.



Obr. 22: Grafické zobrazení distribuce velikosti částic u vzorků na bázi směsných oxidů kalcinovaných při třech různých teplotách.

Na Obr. 23 jsou distribuční závislosti vzorků 45Cu/V a 45Zn/V. Všechny vzorky se vyznačují jedním hlavním maximem (monomodální charakter distribuční křivky) a pouze u vzorku 45Zn/V/150 lze pozorovat jedno maximum vedlejší. Z grafů a Tab. 3 je patrné, že u vzorků na bázi oxidu měďnatého na vermikulitové matici dochází nejprve ke snížení velikosti částic při zvýšení kalcinační teploty ze 150°C na 350°C a následně ke zvýšení velikosti při kalcinaci na teplotu 650°C.



Obr. 23: Grafické zobrazení distribuce velikosti částic u vzorků na bázi oxidu zinečnatého a měďnatého na vermikulitové matrici kalcinovaných při třech různých teplotách.

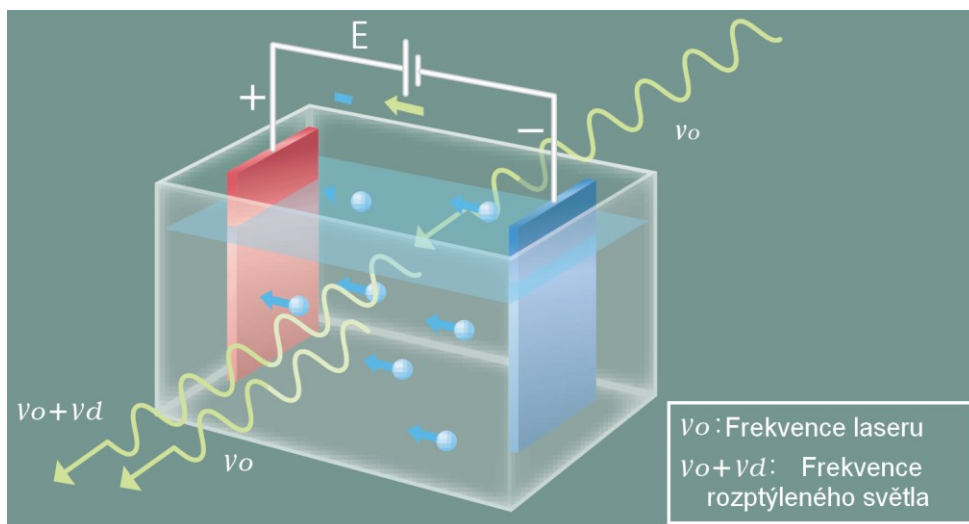
Na tomtéž obrázku jsou také vyobrazeny distribuční závislosti vzorků na bázi oxidu zinečnatého. U vzorků lze také pozorovat, že s rostoucí kalcinační teplotou docházelo ke snižování celkové velikosti částic.

Tab. 3: Tabulka hodnot distribučních velikostí částic experimentálních vzorků kompozitních nanomateriálů.

Označení vzorku	Medián [μm]	Modus [μm]	Průměr [μm]	Standardní odchylka [μm]	SPAN
ZnO/V/150	10,167	10,779	10,551	3,966	0,998
ZnO/V/350	13,576	12,421	16,826	11,926	1,868
ZnO/V/650	16,325	14,205	20,767	15,387	2,147
CuO/V/150	5,621	5,533	5,805	1,711	0,773
CuO/V/350	5,321	5,482	5,495	1,753	0,832
CuO/V/650	4,803	4,813	4,936	1,389	0,729
Cu45Zn/150	24,589	42,049	36,680	38,617	3,088
Cu45Zn/350	52,606	1058,714	423,831	477,578	20,933
Cu45Zn/ 650	20,171	14,195	30,689	28,681	3,009
Cu45Zn/V/150	27,021	32,039	63,422	110,743	4,215
Cu45Zn/V/350	35,837	21,318	77,069	108,138	5,630
Cu45Zn/V/650	16,108	16,220	27,306	39,955	2,717
45Cu/V/150	15,319	14,125	19,940	14,670	2,064
45Cu/V/350	13,076	12,392	15,442	9,003	1,405
45Cu/V/650	21,881	21,258	29,135	25,465	2,184
45Zn/V/150	35,189	42,130	40,122	27,530	1,717
45Zn/V/350	23,921	21,324	29,274	19,783	1,832
45Zn/V/650	21,658	24,386	29,625	46,378	1,927

4.4. Analýza zeta-potenciálu

Měření zeta-potenciálu částic lze výhodně kombinovat také s měřením jejich velikostí a to nejčastěji s metodou dynamického rozptylu světla (DLS – dynamic light scattering). Zeta-potenciál je v tomto případě měřen na základě změny frekvence laserového paprsku pomocí Dopplerova jevu. Měření je prováděno v médiu o známém indexu lomu se suspendovanými částicemi vzorku. Cela se suspenzí je ozařována laserovým světlem o známé vlnové délce a na tuto celu je následně aplikováno elektrické pole, jež vyvolá pohyb nabitých částic v suspenzi. Vlivem tohoto pohybu je u frekvence laserového paprsku, který prošel vzorkem, detekován Dopplerův posun a z této změny frekvence je následně vypočtena pohyblivost částic pomocí vztahu (14). Výslednou hodnotu zeta-potenciálu je možné vypočíst z výše popsání Schmoluchowského modelu (viz vztah (7)) [13].



Obr. 24: Znázornění principu měření zeta-potenciálu pomocí laserové Dopplerovy elektroforézy [13].

$$v = \frac{\lambda \nu_d}{2En \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (14)$$

Ve vztahu je λ vlnová délka laserového záření, ν_d je frekvence Dopplerova posunu (viz Obr. 24), E je síla elektrického pole, n je index lomu média a θ je úhel vychýlení rozptýleného světla [13].

Zeta-potenciál byl měřen pomocí komerčně dostupného analyzátoru HORIBA – NANOPARTICA SZ-100. Jedná se o analyzátor využívající dynamický

rozptyl světla. Měření zeta-potenciálu bylo provedeno ve dvou rozdílných médiích (ve vodě s indexem lomu $n = 1,333$ a v etanolu s indexem lomu $n = 1,361$). Pro měření byly všechny vzorky dispergovány do měřicího média stejným postupem jako při měření distribuce velikosti částic. Pro výpočet zeta-potenciálu z naměřené elektroforetické rychlosti je využíváno aproximace Henryho funkce hodnotou 1.

Tab. 4: Tabulka naměřených hodnot zeta-potenciálů u vzorků kompozitních nanomateriálů dispergovaných ve vodě.

Označení vzorků	ζ [mV]	v [cm ² /Vs]	G [mS\cm]
ZnO/V/150	-0,6	-5,00E-06	0,355
ZnO/V/350	-0,3	-2,00E-06	0,315
ZnO/V/650	-0,4	-3,00E-06	0,232
CuO/V/150	-0,2	-1,00E-06	0,206
CuO/V/350	-1,5	-1,20E-05	0,230
CuO/V/650	-4,5	-3,50E-05	0,194
Cu45Zn/150	0,1	1,00E-06	0,456
Cu45Zn/350	-0,2	-1,00E-06	0,404
Cu45Zn/ 650	-0,4	-3,00E-06	0,377
Cu45Zn/V/150	-34,6	-2,68E-04	0,540
Cu45Zn/V/350	-25,4	-1,96E-04	0,589
Cu45Zn/V/650	-27,5	-2,13E-04	0,239
45Cu/V/150	-23,7	-1,83E-04	0,110
45Cu/V/350	27,0	2,09E-04	0,162
45Cu/V/650	-49,5	-3,83E-04	0,089
45Zn/V/150	-23,8	-1,84E-04	0,132
45Zn/V/350	-13,9	-1,07E-04	0,139
45Zn/V/650	-31,0	-2,39E-04	0,111

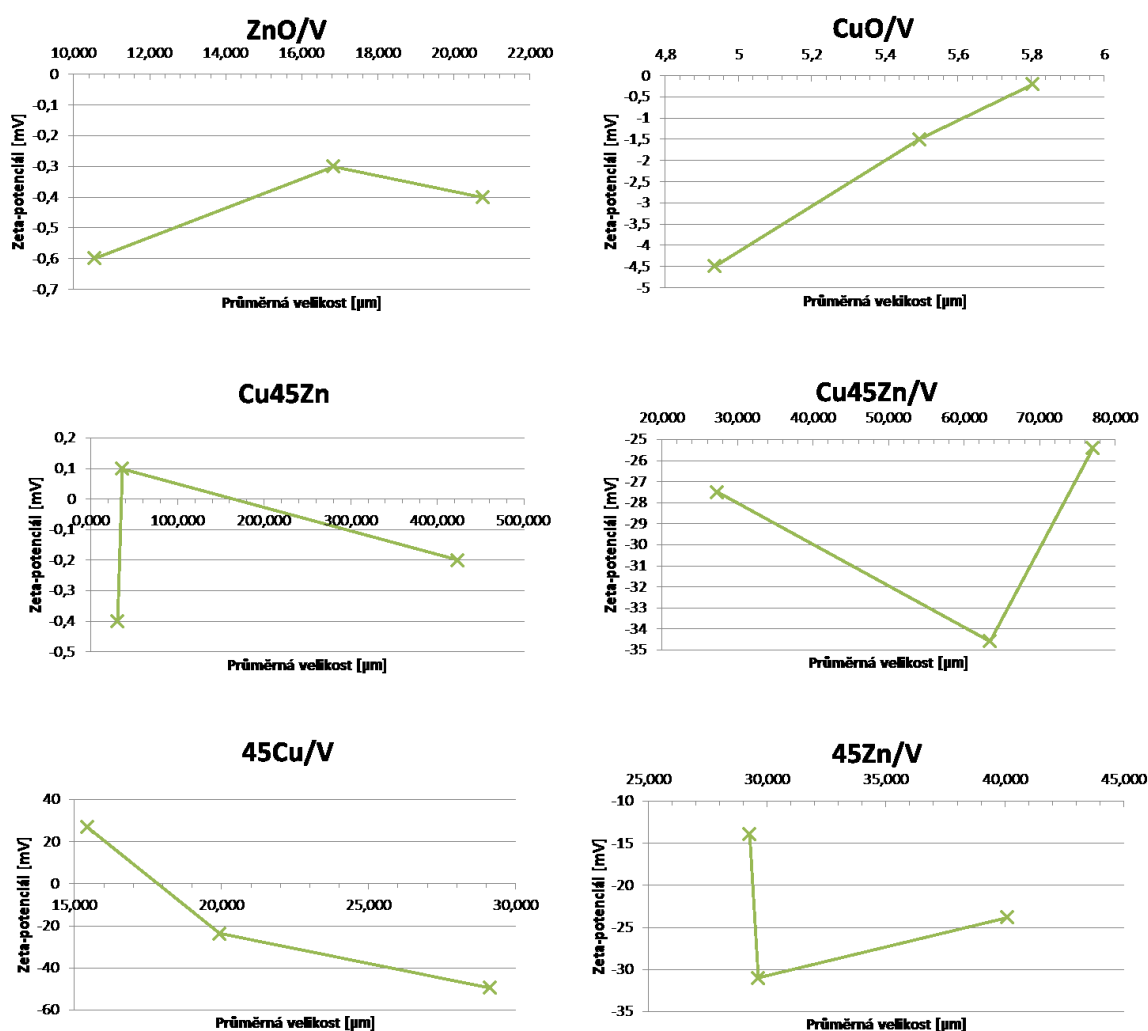
Tab. 5: Tabulka naměřených hodnot zeta-potenciálů u vzorků kompozitních nanomateriálů dispergovaných v etanolu.

Označení vzorků	ζ [mV]	ν [cm ² /Vs]	G [mS\cm]
ZnO/V/150	0,2	0,00E+00	0,088
ZnO/V/350	-1,0	-2,00E-06	0,084
ZnO/V/650	-1,8	-4,00E-06	0,083
CuO/V/150	2,2	5,00E-06	0,067
CuO/V/350	6,6	1,30E-05	0,069
CuO/V/650	0,6	1,00E-06	0,066
Cu45Zn/150	2,3	5,00E-06	0,125
Cu45Zn/350	5,4	1,10E-05	0,154
Cu45Zn/ 650	1,7	3,00E-06	0,176
Cu45Zn/V/150	0,3	1,00E-06	0,080
Cu45Zn/V/350	-0,7	-1,00E-06	0,081
Cu45Zn/V/650	-1,5	-3,0E-06	0,083
45Cu/V/150	1,5	3,00E-06	0,066
45Cu/V/350	-15,8	3,20E-05	0,068
45Cu/V/650	-3,0	-6,00E-06	0,065
45Zn/V/150	0,2	0,00E+00	0,065
45Zn/V/350	0,2	0,00E+00	0,069
45Zn/V/650	3,6	7,00E-06	0,068

Připravené suspenze vzorků byly vstříknuty do měřicí kyvety, jež byla složena z elektrod a vzorkové komory. Do této komory byla vnesena disperze s připraveným vzorkem a byla utěsněna gumovými zátkami. Bylo dbáno na to, aby v komoře nebyly lokalizovány žádné vzduchové bubliny, jež by mohly zásadně ovlivnit výsledky měření. Připravená kyveta byla vložena do analyzátoru, kde došlo softwarově k úpravě měřicích podmínek temperováním na teplotu 25°C. Díky konstantní teplotě byla udržována konstantní viskozita média, která měla u vody hodnotu 0,897 mPa · s a u etanolu 1,085 mPa · s. Posledním udržovaným parametrem bylo elektrodové napětí. To bylo stabilizováno na hodnotě 3,9V respektive na hodnotě 3,4V a následně byla provedena

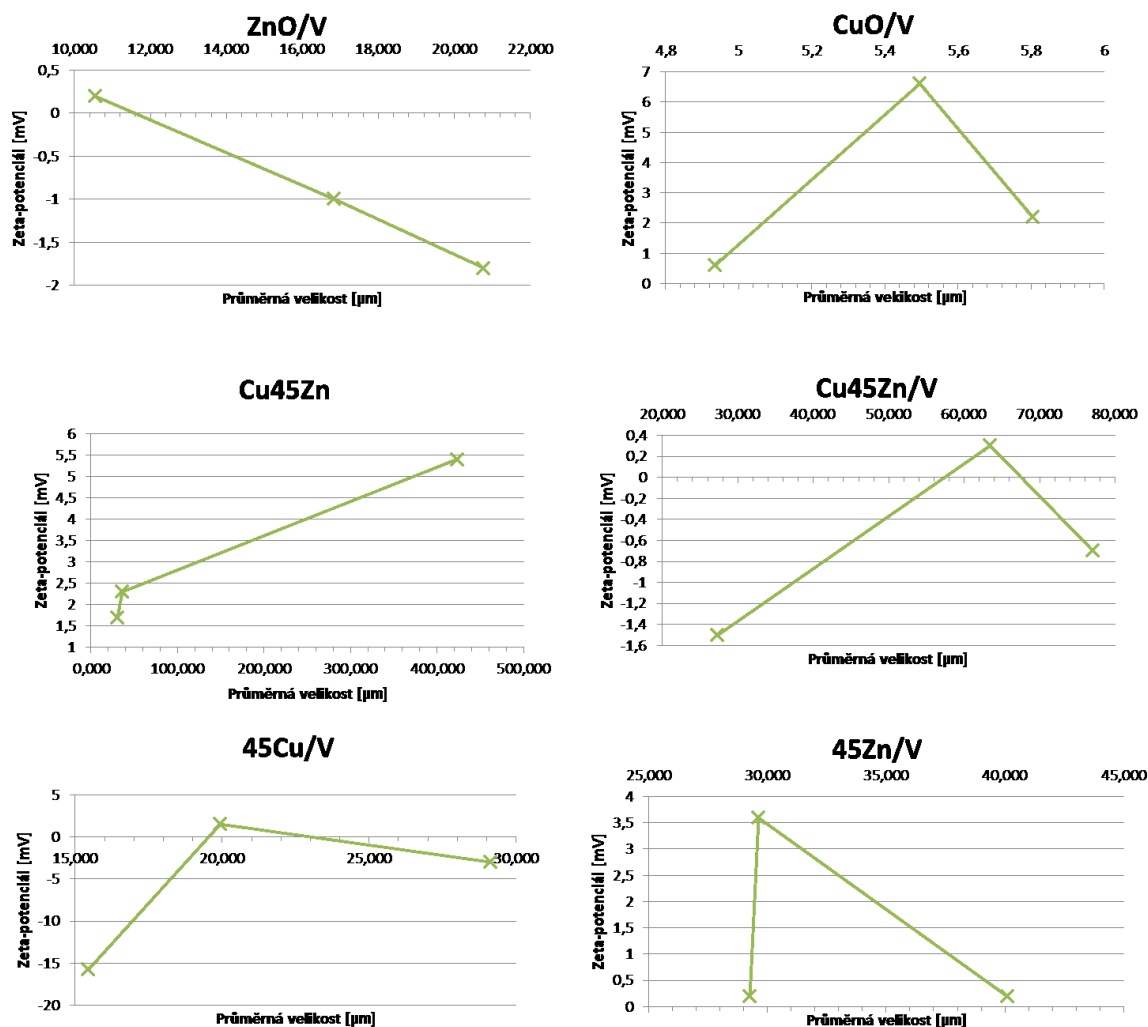
tři po sobě jdoucí měření zeta-potenciálu. Výsledné hodnoty zeta-potenciálu byly určeny jako průměr z těchto tří měření podobně jako elektroforetická rychlost. Naměřená data získaná z měření v obou médiích jsou zanesena do Tab. 4 a Tab. 5. V tabulkách je ζ průměrná hodnota zeta-potenciálu určeného ze tří měření, v je průměrná elektroforetická mobilita, která byla určena ze tří po sobě následujících měření, a G je vodivost.

V průběhu všech měření zeta-potenciálů docházelo k ovlivňování výsledných hodnot vlivem sedimentace všech analyzovaných vzorků. Jelikož je zeta-potenciál silně závislý na povrchu částic, jenž je přímo závislý na velikosti částic, lze předpokládat, že mezi těmito veličinami bude vzájemný vztah.



Obr. 25: Závislost zeta-potenciálu na průměrné velikosti částic ve vodném prostředí.

Na Obr. 25 a Obr. 26 jsou vyobrazeny závislosti změny zeta-potenciálu na průměrné velikosti částic u připravených vzorků kompozitních nanomateriálů. Jak lze pozorovat, veškeré závislosti se od sebe podstatně liší. To může být způsobeno množstvím faktorů, z nichž hlavní je rozdílné chemické složení materiálu a morfologie povrchu připravených nanomateriálů. K dalšímu ovlivnění nejspíše došlo při samotném měření zeta-potenciálu, kdy docházelo k poměrně značné sedimentaci částic v měřicí kyvetě.



Obr. 26: Závislost zeta-potenciálu na průměrné velikosti částic v etanolu jako disperzním médiu.

U vzorku ZnO/V dispergovaného jak ve vodném prostředí, tak i v etanolu, lze pozorovat, že hodnoty zeta-potenciálu leží v intervalu, v němž je předpokládána nestabilita analyzované disperze (-40 – 40mV [37]), a dochází tak k poměrně vysoké agregaci popř. aglomeraci suspendovaných částic. Lze si také všimnout, že zatímco

ve vodě dochází nejprve ke zvýšení hodnot zeta-potenciálu a následně k jeho snížení, v závislosti na rostoucí velikosti, u etanolové disperze je trend čistě klesající a dochází k téměř lineárnímu poklesu zeta-potenciálu s rostoucí střední velikostí částic.

Připravené disperze vzorku CuO/V vykazovaly podobné chování jako již popsany vzorek ZnO/V. Ve vodné disperzi docházelo s rostoucí velikostí částic k téměř lineárnímu nárůstu velikosti zeta-potenciálu, jehož velikost opět naznačuje, že u vzorku docházelo k značné agregaci a aglomeraci, jelikož se naměřené hodnoty blíží k nule. Podobně také v etanolu se udržoval zeta-potenciál v blízkosti 0mV. Lze tedy říci, že jak vodná, tak i etanolová disperze vykazovala silnou nestabilitu.

Vzorky směsných oxidů Cu₄₅Zn byly značně ovlivněny charakterem vzorku kalcinovaného při 350°C. Avšak opět si lze všimnout, že v jednotlivých médiích se vzorky chovaly obdobně a držely se v blízkosti hranice 0mV, kde je systém nejméně stabilní. Lze si také povšimnout, že pokud byl jako disperzní médium využit etanol, měl naměřený zeta-potenciál ve všech případech kladnou hodnotu, kdežto ve vodné disperzi došlo k mírnému nárůstu a následnému poklesu zeta-potenciálu.

Připravené částice směsných oxidů s vermikulitovou maticí Cu₄₅Zn/V vykazovaly ve vodném médiu vyšší stabilitu než vzorky předchozí. A to především u velikosti částic 63μm. Hodnota zeta-potenciálu byla stanovena v blízkosti meze stability disperzního systému, jejíž hodnota je dle [37] -40mV. Přesně opačné chování vykazoval stejný vzorek v etanolu. Zde se naopak zeta-potenciál pohybuje opět v blízkosti 0mV.

Připravená disperze vzorku 45Cu/V vykazovala klesající trend při měření zeta-potenciálu s rostoucí průměrnou velikostí částic tohoto kompozitního nanomateriálu. Lze si všimnout, že nejvyšší hodnota, která byla naměřena u částic s nejnižší velikostí, byla ve vysokých kladných hodnotách, kdežto u největších částic se hodnota zeta-potenciálu pohybovala ve velmi nízkých (záporných) hodnotách. Lze si také všimnout, že u této nejvyšší částice byla naměřena hodnota zeta-potenciálu -49,5mV a tuto disperzi lze tedy považovat za stabilní a dochází v ní jen k velmi mírné, ne-li žádné agregaci částic. Chování stejného materiálu v etanolu mělo podobně jako u předchozích vzorků opačný charakter a zeta-potenciál se opět pohyboval v okolí 0mV.

U posledních analyzovaných vzorků si lze všimnout, že připravená vodná disperze opět vykazovala větší stabilitu než disperze těchto částic v etanolu. Zajímavé jsou také průběhy naměřených zeta-potenciálů v obou médiích, jež jsou až na měřítko téměř

dokonale opačné. Lze také pozorovat, že ve vodném prostředí byly hodnoty zeta-potenciálu vždy záporné, kdežto v etanolu kladné.

5. Závěr

Předložená diplomová práce byla koncipována do dvou hlavních bloků na teoretickou a experimentální část.

V teoretické práci byla zaměřena pozornost na definici kompozitních nanomateriálů, jejich využití a metodám jejich přípravy. V další části teoretické práce byly popsány povrchové vlastnosti částic kompozitních nanomateriálů a zvláštní pozornost byla věnována zeta-potenciálu. Byla nastíněna problematika povrchového náboje a byly popsány základní modely, jež se využívají k popisu elektrické dvojvrstvy. Na závěr byly diskutovány vybrané techniky měření zeta-potenciálu, jako je: elektroforéza, elektroosmóza a měření sedimentačního potenciálu.

V experimentální části práce byly připraveny vzorky kompozitních nanomateriálů pomocí mechanochemické syntézy. U připravených nanomateriálů byla analyzována morfologie částic skenovací elektronovou mikroskopií, distribuce velikosti částic a zeta-potenciál.

Bylo zjištěno, že:

- připravené částice oxidů kovů, respektive směsných oxidů, rostly vně na vermikulitových matricích. Toto bylo ukázáno na snímcích ze skenovací elektronové mikroskopie.
- připravené částice kompozitních materiálu vykazovaly různé velikostní distribuce včetně monomodálního a bimodálního charakteru distribučních závislostí a byla prokázána různá míra agregace a aglomerace definovaných částic.
- připravené materiály měly v disperzních prostředích různou stabilitu. Naměřené hodnoty zeta-potenciálu byly závislé nejen na velikosti analyzovaných částic, ale také na chemické povaze použitého disperzního média a morfologii povrchu analyzovaných částic.

Deklarované cíle diplomové práce byly splněny.

V rámci řešení diplomové práce byly využity teoretické a rešeršní poznatky získané z přípravy publikace: Čech Barabaszová K., Kalivoda P. The methods of Zeta-potential measurement as surface property of defined particles. Journal of Nanocomposites and Nanoceramics 4(1), 2013, 7-13.

Tato diplomová práce vznikla v rámci řešení projektu SP 2014/39 „Funkční nanostrukturované materiály“ a projektu CZ.1.05/1.1.00/02.0070 IT4 Innovations Centre of Excellence project.

Literatura

- [1] HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. Nanoparticle technology handbook. 1st ed. Netherlands: Elsevier, 2007. 622 p. ISBN 978-0-444-53122-3.
- [2] HORNYAK, G. L.; TIBBALS, H. F.; DUTTA, J.; MOORE, J. J. Introduction to nanoscience & nanotechnology. Boca Raton: CRC Press, ©2009. ISBN: 978-1-4200-4779-0.
- [3] ALEMÁN, J. V.; CHADWICK, A. V.; HE, J.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). Pure and Applied Chemistry. 2007-01-1, vol. 79, issue 10, 1801-1829.
- [4] MERKUS, H. G. Particle size measurements – Particle technology series. Springer Science + Business Media B. V., Netherlands, 2009. ISBN: 978-90-481-8052-3.
- [5] AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L.; BRAUN, P. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 230 p. ISBN 35-273-0359-6.
- [6] © CENTEXBEL. Sol-gel treatment. [online]. [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.centexbel.be/solgel-treatment>.
- [7] KOBAYASHI, Y.; ISHII, Y.; YAMANE, h.; WATANABE, K.; KODA, H.; KUNIGAMI, H.; KUNIGAMI, H. Fabrication of TiO₂/Pt core-shell particles by electroless metal plating. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014, vol. 448, 88-92.
- [8] PREETHI, V.; KANMANI, S. Photocatalytic hydrogen production using Fe₂O₃-based core shell nano particles with ZnS and CdS. International Journal of Hydrogen Energy. 2014, vol. 39, issue 4, 1613-1622.
- [9] KOZAKIEWICZ, J.; OFAT, I.; LEGOCKA, I.; TRZASKOWSKA, J. Silicone-acrylic hybrid aqueous dispersions of core-shell particle structure and corresponding silicone-acrylic nanopowders designed for modification of powder coatings and plastics. Part I – Effect of silicone resin composition on properties of dispersions and corresponding nanopowders. Progress in Organic Coatings. 2014, vol. 77, issue 3, 568-578.

- [10] ZHENG, L.; CHEN, Q.; CHEN, B.; LIN, J. Swelling synthesis and modification of Janus composite particles containing natural urushiol. *Materials Letters*. 2014, vol. 120, 271-274.
- [11] LATTUADA, M.; HATTON, T. A. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. *Nano Today*. 2011, vol. 6, issue 3, 286-308.
- [12] OURA, K.; LIFSHITS, V. G.; SARANIN, A. A.; ZOTOV, A. V.; KATAYAMA, M. *Surface science: An introduction*. Berlin: Springer, 2003. 440 p. ISBN: 3-540-00545-5.
- [13] HORIBA SCIENTIFIC. Nanoparticle Analyzer nano partica SZ-100series [online]. [2013-10-17]. Dostupné z: http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/SZ-100_E_brochure.pdf
- [14] MCFADYEN, P. a D. FAIRHURST. Zeta potentials of nanoceramic materials - Measurement and interpretation [online]. [2013-10-17]. Dostupné z: http://www.laborchemie.com/downloads/Brookhaven/Literatur/ZetaPot_Nanoceramic.pdf
- [15] ATTARD, P. Electrolytes and the Electric Double Layer. *Advances in Chemical Physics*. 1996, vol. 92, 1-159.
- [16] ©CENTEXBEL. Sol-gel treatment [online]. [2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.centexbel.be/solgel-treatment>
- [17] MALVERN INSTRUMENTS LTD. Zetasizer Nano Series: User Manual [online]. ©2004 [2013-09-03]. Dostupné z: <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zetasizer%20chapter%2016.pdf>
- [18] AMISNYK, A. M. A survey of electrochemical supercapacitor technology. Sydney: 2003. University of Technology, Faculty of Engineering. 109 p., [2013-11-05]. Dostupné z: http://services.eng.uts.edu.au/cempe/subjects_JGZ/eet/Capstone%20thesis_AN.pdf
- [19] Electric Double Layer [online]. [2013-12-02]. Dostupné z: http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/double_layer.html
- [20] SCHOLZ, F. *Electroanalytical Methods: Guide to experiments and Application*. 2nd, rev. And extended ed. New York: Springer, ©2010, 359 p. ISBN: 978-3-642-02914-1.

- [21] GALLAY, R. Double layer: Supercapacitor - ultracapacitor - Double layer capacitor theory [online]. [2014-01-06]. Dostupné z: http://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Energy_storage&B&Supercapacitors&B&Double_layer&&id=psyitefg
- [22] MASLIYAH, J. H.; BHATTACHARJEE, S.. Electrokinetic and colloid transport phenomena. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, ©2006. ISBN: 9780471788829.
- [23] KIRBY, B. J.; HASSELBRINK, E- F. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. ELECTROPHORESIS. 2004, vol. 25, issue 2, 187-202.
- [24] HERNANDEZ-KIRSTEIN, N. Development and characterisation of buparvaquone nanosuspensions for pulmonary delivery in the treatment of Pneumocystis pneumonia. Berlín: 2006, 199 p.
- [25] SZE, A.; ERICKSON, D.; REN, L.; LI, D. Zeta-potential measurement using Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. Journal of Colloid and Interface Science. 2003, vol. 261, 402-410.
- [26] KECK, C. M. Cyclosporine nanosuspension: optimised size characterization & oral formulations [online]. Berlin: 2006. 321 p. [2013-10-09]. Dostupné z: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000002344/
- [27] HSIEH, T. H.; KEH, H. J. Boundary effects on electrophoresis of a colloidal cylinder with a nonuniform zeta potential distribution. Journal of Colloid and Interface Science. 2007, vol. 315, issue 1, 343-354.
- [28] KVÍTEK, L. Metody studia koloidních soustav [online]. Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc: 2006 [2013-11-02]. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
- [29] DELGADO, A. V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; HUNTER, R. J.; KOOPAL, L. K.; LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. Journal of Colloid and Interface Science. 2007, vol. 309, issue 2, 194-224.
- [30] TANTRA, R.; SCHULZE, P.; QUINCEY, P. Effect of nanoparticle concentration on zeta-potential measurement results and reproducibility. Particuology. 2010, vol. 8, issue 3, 279-285.
- [31] MULLET, M.; FIEVET, P.; REGGIANI, J. C.; PAGETTI, J. Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and

- surface charge density. *Journal of Membrane Science*. 1997-01-22, vol. 123, issue 2, 255-265.
- [32] LYKLEMA, J. Electrokinetics after Smoluchowski. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, vol. 222, 5-14.
- [33] OZAKI, M.; ANDO, T.; MIZUNE, K. A new method for the measurement of sedimentation potential: rotating column method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999, vol. 159, 477 – 480.
- [34] UDDIN, S.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J. A. A surface charge characterization device using sedimentation potential for single and mixed particle systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010, vol. 371, 1-3, 64-70.
- [35] Barabaszová, K., Simha Martynková, G., Kališová, A. Mechano-chemical preparation of metal oxides precursors for composite materials. *Journal of Nanocomposites and Nanoceramics*, vol. 1, January-June 2010, 1-2. ISSN 0976-6294.
- [36] Barabaszová K., Valášková M., Kalivoda P., Simha Martynková G. Comparative study of ultrasonic effect on mechanical modified vermiculite particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. Vol. 3, No. 1/2, April/August 2011, 89-92. Renamed *Journal of Scientific Conference Proceedings. A SPECIAL ISSUE Selected Peer-Reviewed Articles from 2nd International Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (NanoOstrava 2011)*. ISSN: 2164-6627.
- [37] Treviranus, I. Trusting Your Zeta Potential Results [online]. ©2013 [2014-05-04]. Dostupné z: http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/Webinar_Slides/TR020.pdf